image
not
available

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
PROF. W. B. RISING
Class

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Handbuch

der

analytischen Chemie

J. G. Norwood.

von

To Dr. P. Schweitzer.

Heinrich Rose.

1880.

ERSTER BAND.

Die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.

Vierte Auflage.

Berlin, 1838.

Bei Ernst Siegfried Mittler.

Digitized by Google

QD75
R6
v. 1

Digitized by Google

Vorrede zur ersten Auflage.

Die Forderungen, welche man an ein Handbuch der analytischen Chemie machen kann, sind so verschiedenartig, dafs es mir bei einer Ausarbeitung desselben schwer schien, allen zu entsprechen. Ich machte es mir daher nur zum Hauptzweck, das Werk so auszuarbeiten, dafs es denen, welche hinreichende Kenntnisse in der Chemie besitzen, als Leitfaden bei chemisch-analytischen Untersuchungen dienen kann.

Die erste Abtheilung enthält eine Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen. Ich habe darin nur von der Auffindung der häufiger vorkommenden Substanzen geredet, nicht nur, weil diese von gröfserem Interesse sind, als die seltenen, sondern vorzüglich, weil

237611

Digitized by Google

die Beschreibungen des Ganges der Untersuchungen würden zu undeutlich geworden sein, wenn man hätte annehmen wollen, dafs in den zu untersuchenden Verbindungen alle mögliche Bestandtheile enthalten sein können. Da von den seltener vorkommenden Substanzen das Verhalten gegen Reagentien in den Lehrbüchern der Chemie, namentlich in dem von Berzelius, angegeben ist, so wird jeder, der schon in den qualitativen Untersuchungen der häufiger vorkommenden Substanzen hinlänglich geübt ist, auch die seltenen ohne Schwierigkeit auffinden können, wenn er seine Untersuchung darauf richtet.

Die zweite Abtheilung enthält eine Anleitung zu quantitativen Analysen. Jeder der einfachen Stoffe, Sauerstoff ausgenommen, bildet darin einen eigenen Abschnitt. In jedem derselben ist zuerst die quantitative Bestimmung des einfachen Stoffes und die seiner Verbindungen mit Sauerstoff beschrieben worden; darauf folgt die Trennung des Stoffes oder der Sauerstoffverbindungen desselben von denen, die in allen vorhergehenden Abschnitten abgehandelt worden sind. Den Anfang machen die einfachen Körper, welche, mit Sauerstoff verbunden, Basen bilden; nach diesen folgen dann die, welche in ihren Verbindungen saure

Digitized by Google

Eigenschaften zeigen. Diese Anordnung schien mir am zweckmäfsigsten, damit man ohne grofse Schwierigkeiten schnell den Gang der Untersuchung finden kann, den man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse zu wählen hat. Nur an wenigen Stellen bin ich, um Wiederholungen zu vermeiden, von dieser Einrichtung abgewichen. Durch diese Anordnung ist es möglich gewesen, die Untersuchungen der in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Substanzen beim Kiesel anzuführen, die aller einfachen und zusammengesetzten, künstlichen oder in der Natur vorkommenden, Schwefelverbindungen beim Schwefel, und die fast aller Gasarten beim Wasserstoff abzuhandeln. Um das Nachschlagen noch mehr zu erleichtern, ist dem Werke ein Register zugefügt worden.

Die Beschreibung der praktischen Handgriffe, welche bei analytischen Untersuchungen angewandt werden, ist fast gänzlich übergangen worden. Die Einführung der meisten dieser Handgriffe und die wichtigsten Verbesserungen derselben verdankt man Berzelius, welcher sie in dem vierten Theile seines Lehrbuches der Chemie, mit dessen Uebersetzung Herr Professor Wöhler jetzt beschäftigt ist, ausführlich beschrieben hat. Es schien mir

Digitized by Google

daher unnöthig, sie in diesem Handbuche aufzuführen. Nur an einigen Stellen sind durch Holzschnitte einige Apparate abgebildet worden, welche bei quantitativen Analysen angewandt werden.

Die chemische Nomenclatur ist ganz dieselbe, deren sich Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie bedient.

Berlin, im August 1829.

Digitized by Google

Vorrede zu den folgenden Auflagen.

Schon während der Ausarbeitung der ersten Auflage dieses Werkes fühlte ich, dafs die erste Abtheilung desselben zu unvollständig gegen die zweite sei. Bei der zweiten Auflage ist daher die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen vollständiger als früher abgehandelt worden. Sie bildet den ersten Theil dieser Auflage. Der zweite Theil enthält die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.

Das Werk ist in der dritten und vierten Auflage nur an einigen Stellen wesentlich verändert worden.

Berlin, im März 1831, im Februar 1833 und im März 1838.

Digitized by Google

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Verhalten der einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.

Seite

I. Basen.

1. Kali 4
2. Natron 11
3. Lithion 15
4. Ammoniak 19
5. Baryterde 24
6. Strontianerde 29
7. Kalkerde 34
8. Talkerde 40
9. Thonerde 45
10. Beryllerde 49
11. Thorerde 52
12. Yttererde 54
13. Ceroxyde.
    a. Ceroxydul 56
    b. Ceroxyd 58

Seite

14. Zirconerde 59
15. Manganoxyde.
a. Manganoxydul 62
b. Manganoxyd 67
c. Mangansuperoxyd 70
16. Zinkoxyd 71
17. Kobaltoxyde.
a. Kobaltoxyd 75
b. Kobaltsuperoxyd 79
18. Nickeloxyde.
a. Nickeloxyd 79
b. Nickelsuperoxyd 83
19. Eisenoxyde.
a. Eisenoxydul 83
b. Eisenoxyd 88
20. Cadmiumoxyd 93
21. Bleioxyde.
a. Bleioxyd 96
b. Rothes Bleisuperoxyd 102
c. Braunes Bleisuperoxyd 103
22. Wismuthoxyd 103
23. Uranoxyde.
a. Uranoxydul 106
b. Uranoxyd 108
24. Kupferoxyde.
a. Kupferoxydul 111
b. Kupferoxyd 114
25. Silberoxyd 124
26. Quecksilberoxyde.
a. Quecksilberoxydul 129
b. Quecksilberoxyd 133
27. Platinoxyde.
a. Platinoxydul 145
b. Platinoxyd 147
28. Palladiumoxyde.
a. Palladiumoxydul 152
b. Palladiumoxyd 155
29. Rhodiumoxyde.
a. Rhodiumoxydul 156
b. Rhodiumoxyd 156
30. Iridiumoxyde.
a. Iridiumoxydul 159

Seite

b. Iridiumsesquioxydul 159
c. Iridiumoxyd 160
d. Iridiumsesquioxyd 164

31. Osmiumoxyde.
a. Osmiumoxydul 165
b. Osmiumsesquioxydul 165
c. Osmiumoxyd 166
d. Osmiumbioxyd 168

32. Goldoxyde.
a. Goldoxydul 169
b. Goldoxyd 169

33. Zinnoxyde.
a. Zinnoxydul 172
b. Zinnsesquioxydul 176
c. Zinnoxyd 176

34. Antimonoxyd 182

35. Molybdänoxyde.
a. Molybdänoxydul 189
b. Molybdänoxyd 191

36. Wolframoxyd 193

37. Vanadinoxyde.
a. Vanadinsuboxyd 194
b. Vanadinoxyd 195

38. Chromoxyd 197

II. Säuren.

A. Sauerstoffsäuren.

1. Säuren des Schwefels.
a. Schwefelsäure 201
b. Unterschwefelsäure 207
c. Schweflichte Säure 210
d. Unterschweflichte Säure 214

2. Säuren des Selens.
a. Selensäure 219
b. Selenichte Säure 222

3. Säuren des Tellurs.
a. Tellursäure 225
b. Tellurichte Säure 228

4. Säuren des Stickstoffs.
a. Salpetersäure 233
b. Salpetrichte Säure 238

Seite

5. Säuren des Chlors.
   a. Ueberchlorsäure 240
   b. Chlorsäure 242
   c. Unterchlorichte Säure 246
6. Bromsäure 250
7. Säuren des Jods.
   a. Ueberjodsäure 252
   b. Jodsäure 253
8. Säuren des Phosphors.
   a. Phosphorsäure 255
   b. Phosphorichte Säure 269
   c. Unterphosphorichte Säure 274
9. Borsäure 277
10. Kieselsäure 280
11. Tantalsäure 288
12. Titansäure 290
13. Säuren des Antimons.
   a. Antimonsäure 298
   b. Antimonichte Säure 301
14. Molybdänsäure 304
15. Wolframsäure 309
16. Vanadinsäure 312
17. Chromsäure 319
18. Säuren des Mangans.
   a. Uebermangansäure 324
   b. Mangansäure 327
19. Osmiumsäure 329
20. Säuren des Arseniks.
   a. Arseniksäure 332
   b. Arsenichte Säure 339
21. Säuren der Kohle.
   a. Kohlensäure 365
   b. Oxalsäure 370

Säuren aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff; organische Säuren 376
1. Nicht flüchtige organische Säuren 377
   a. Weinsteinsäure 378
   b. Traubensäure 382
   c. Citronensäure 385
   d. Aepfelsäure 388
   e. Milchsäure 390

Seite

2. Flüchtige organische Säuren 393
   a. Bernsteinsäure 394
   b. Benzoësäure 396
   c. Essigsäure 399
   d. Ameisensäure 401
Stickstoffhaltige Säuren 403

B. Wasserstoffsäuren.

1. Chlorwasserstoffsäure 404
2. Bromwasserstoffsäure 411
3. Jodwasserstoffsäure 416
4. Fluorwasserstoffsäure 423
5. Schwefelwasserstoffsäure 436
6. Selenwasserstoffsäure 468
7. Tellurwasserstoffsäure 470
8. Cyanwasserstoffsäure 470

III. Einfache Körper.

1. Sauerstoff 483
2. Wasserstoff 483
3. Stickstoff 484
4. Schwefel 484
5. Selen 486
6. Phosphor 488
7. Chlor 489
8. Brom 491
9. Jod 491
10. Fluor 492
11. Kohle 492
12. Bor 494
13. Kiesel 495
14. Tantal 495
15. Tellur 496
16. Arsenik 497
17. Chrom 497
18. Molybdän 498
19. Wolfram 499
20. Vanadin 499
21. Antimon 500
22. Titan 501
23. Zinn 502

Digitized by Google

		Seite
24.	Gold	503
25.	Platin	503
26.	Osmium	504
27.	Iridium	506
28.	Palladium	508
29.	Rhodium	509
30.	Quecksilber	510
31.	Silber	511
32.	Kupfer	512
33.	Uran	513
34.	Wismuth	514
35.	Blei	515
36.	Cadmium	516
37.	Nickel	517
38.	Kobalt	518
39.	Zink	519
40.	Eisen	520
41.	Mangan	522
42.	Zirconium	523
43.	Cerium	524
44.	Yttrium	524
45.	Thorium	525
46.	Beryllium	526
47.	Aluminium	526
48.	Magnesium	527
49.	Calcium	527
50.	Strontium	528
51.	Barynm	528
52.	Lithium	528
53.	Natrium	528
54.	Kalium	529

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

I.	Von den Reagentien	534
II.	Von den Apparaten	572
III.	Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen	575

Digitized by Google

Seite

IV. Anleitung zu Löthrohruntersuchungen 584

V. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser löslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen 615

VI. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich, oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen . 628

VII. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich, oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen 638

VIII. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser leicht löslich sind 641

IX. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich im Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren auflöslich sind 661

X. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind 676

XI. Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannte unorganische Verbindungen enthalten sein können 678

XII. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Substanzen, die nur gewisse

Seite

Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besondern Gang erleichtern kann.

1) Ueber die Analyse der in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen 700

2) Ueber die Analyse der Mineralwasser . . . 732

XIII. Anleitung zur Untersuchung von Gasarten 742

Zusätze und Verbesserungen 757

Register 770

Erste Abtheilung.

Verhalten der einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.

UNIV. OF CALIFORNIA

Wenn man sich mit qualitativen chemischen Untersuchungen beschäftigen will, ist es nothwendig, sich eine vollständige Kenntniſs von dem Verhalten der bei diesen Untersuchungen vorkommenden Substanzen gegen Reagentien zu verschaffen. Es ist zwar in der zweiten Abtheilung dieses Theils eine Anleitung gegeben worden, wie die Bestandtheile in einfacheren oder in zusammengesetzteren Verbindungen zu entdecken sind; indessen wenn man dieselben gefunden zu haben glaubt, muſs man sich noch durch Prüfung mit mehreren Reagentien von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugen. Es ist daher in dieser ersten Abtheilung von den einfachen Körpern, und den meisten ihrer einfacheren Verbindungen, vorzüglich von denen mit Sauerstoff, das Verhalten gegen die gebräuchlichsten Reagentien angeführt worden; hierbei sind diejenigen besonders hervorgehoben, gegen welche sich die Substanz sehr charakteristisch verhält, und wodurch diese daher von ähnlichen unterschieden werden kann.

Da durch die Gegenwart organischer Stoffe die Wirkung der Reagentien gegen unorganische Körper häufig verändert wird, so ist angeführt worden, wie man in diesem Falle bei Untersuchungen sichere Resultate erhalten kann.

I. Basen.

1. Kali, $\dot{K}$.

Im reinen Zustande (als Hydrat) ist dasselbe vo weifser Farbe, krystallinisch im Bruche, sehr leicht unte Erwärmung im Wasser auflöslich; die Auflösung dessel ben hat selbst im verdünnten Zustande einen sehr ätzen den Geschmack, löst die Haut der Zunge auf, und färb rothes Lackmuspapier stark blau. Es zerfliefst an de Luft, zieht Kohlensäure aus derselben an, und verwan delt sich nach und nach in einfach kohlensaures und end lich in zweifach kohlensaures Kali; eine Auflösung des selben in Wasser braust dann, wenn sie mit Säuren über sättigt wird, indem sich Kohlensäuregas entwickelt. Es schmilzt, in einem Gefäfse von Silber erhitzt, ehe es roth glühend wird, und löst sich in Weingeist auf, wenn es frei von Kohlensäure ist.

Die Gegenwart des Kali's wird in einer Auflösung in Wasser durch folgende Substanzen angezeigt:

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure in einem Ueberschufs zur concentrirten Auflösung von Kali gesetzt, bringt sogleich einen krystallinischen Nie derschlag von schwerlöslichem zweifach weinsteinsauren Kali hervor. Wenn die Auflösung des Kali's verdünnt ist, so entsteht dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit; je später er indessen erscheint, desto deutlicher kry stallinisch ist er. Durch ein Uebermaafs einer starken Säure, wie z. B. von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure Schwefelsäure, oder auch von einer Auflösung von Oxal säure, wird der Niederschlag aufgelöst; ein Zusatz von Weinsteinsäure oder Essigsäure kann dies indessen nicht bewirken. Auflösungen von kohlensaurem Kali, so wie von reinem Kali, von Natron und Ammoniak, lösen ihn leicht auf. Eine kleine Menge einer starken Säure bringt in dieser Auflösung den Niederschlag wiederum hervor; durch eine gröfsere Menge derselben hingegen wird er

Digitized by Google

aufgelöst. — In starkem Weingeist ist der Niederschlag des zweifach weinsteinsauren Kali's unauflöslich. Hat man daher durch ein Uebermaafs von Weinsteinsäure in Kalilösung einen Niederschlag erzeugt und so lange denselben stehen lassen, bis er sich nicht vermehrt, so wird die über dem Niederschlag stehende klare abgegossene Flüssigkeit getrübt, wenn sie mit starkem Weingeist vermischt wird.

Eine Auflösung von Platinchlorid bringt in der Auflösung des Kali's einen hellgelben Niederschlag von schwerlöslichem Kaliumplatinchlorid hervor. Bei kleinen Mengen Kali ist es besser, dasselbe in Weingeist aufzulösen, und dann eine spirituöse Auflösung des Platinchlorids hinzuzusetzen, weil das Kaliumplatinchlorid im Weingeist ganz unlöslich ist. In sehr verdünnten Kaliauflösungen entsteht dieser Niederschlag später; er ist dann oft krystallinisch und von mehr röthlicher Farbe. Es ist gut, zu der Auflösung des Kali's etwas Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Durch eine freie Säure wird der erhaltene Niederschlag nicht merklich aufgelöst.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in der Auflösung des Kali's, wenn diese nicht zu concentrirt ist, einen Niederschlag von schwerlöslichem Kieselfluorkalium hervor, der von solcher durchscheinenden gelatinösen Beschaffenheit ist, dafs er, besonders wenn die Auflösung des Kali's sehr verdünnt war, fast gar nicht zu bemerken ist. Nur allmählig sondert sich dieser gelatinöse Niederschlag ab, und kann eigentlich nur daran erkannt werden, dafs er weniger durchsichtig ist, als die über ihm stehende wasserhelle Flüssigkeit, und etwas mit Farben spielt. Nach dem Trocknen bildet er ein weifses Pulver. — Es ist nothwendig, die Kieselfluorwasserstoffsäure im Uebermaafs zur Kaliauflösung zu setzen, und nicht umgekehrt, weil sonst durch das freie Kali gallertartige Kieselsäure aus der Säure ausgeschieden wird, die nicht durch ein Uebermaafs von Kieselfluorwasserstoffsäure gelöst wird. — Ist die Auflösung des Kali's sehr

Digitized by Google

concentrirt, so entsteht beim Zusatz eines Uebermaafses von Kieselfluorwasserstoffsäure eine weifse Trübung, und der durchsichtige gelatinöse Niederschlag fängt bald an sich abzusondern; er spielt dann nicht so mit Farben, wie der Niederschlag, welcher sich aus einer sehr verdünnten Auflösung abgesetzt hat. — Freie Chlorwasserstoffsäure löst den Niederschlag nicht auf; sie benimmt ihm indessen die Durchsichtigkeit, und macht ihn opalisirend.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure in Alkohol bewirkt schon in verdünnten Auflösungen von Kali einen hellgelblichen krystallinischen Niederschlag von kohlenstickstoffsaurem Kali. Um bei sehr kleinen Mengen von Kali diesen Niederschlag zu erhalten, ist es gut, das Kali in Weingeist aufzulösen, weil in demselben das entstehende Kalisalz unlöslich ist. — Dieses Reagens, welches Liebig zur Entdeckung des Kali's vorgeschlagen hat, ist noch empfindlicher als die Auflösung des Platinchlorids. Wenn eine Auflösung des Kali's so verdünnt ist, dafs eine Platinchloridauflösung keine Fällung in derselben bewirkt, so wird noch durch die spirituöse Auflösung der Kohlenstickstoffsäure in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit hervorgebracht.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in der concentrirten Auflösung des Kali's, die vorher durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, gesättigt worden ist, Krystalle von gebildetem Alaun ab, welche man in den meisten Fällen für reguläre Octaëder, oft mit abgestumpften Ecken, erkennen kann. Die erzeugten Krystalle des Alauns verwittern an der Luft nicht.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure bewirkt, nach Sérullas, in einer Kaliauflösung einen starken Niederschlag von überchlorsaurem Kali, der in Weingeist unauflöslich ist.

Durch das Löthrohr erkennt man das Kali, nach

Harkort, daran, dafs ein Glas von Borax, in welchem man reines Nickeloxyd aufgelöst hat, durch *Kali bläulich* gefärbt wird (Berzelius, über die Anwendung des Löthrohrs, S. 69.). — Man kann indessen, nach Fuchs, das Kali durch das Löthrohr weit besser erkennen, wenn man etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht durch die Flamme des Löthrohrs schmilzt, und zwar so, dafs die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Perle berührt; es färbt sich dann die äufsere Flamme violett.

Die Salze des Kali's, die im Wasser löslich sind, verhalten sich in ihren Auflösungen gegen die angeführten Reagentien ähnlich den Auflösungen des reinen Kali's. Weinsteinsäure bewirkt in den concentrirten Auflösungen der Kalisalze, wenn sie im Ueberschufs hinzugesetzt wird, denselben Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Kali, wie in der Auflösung des reinen Kali's; in den Auflösungen etwas schwerlöslicher Kalisalze, wie in denen von schwefelsaurem Kali, entsteht jedoch dieser Niederschlag erst nach einiger Zeit. — Eine Auflösung des Platinchlorids bringt in den concentrirten Auflösungen der Kalisalze denselben hellgelblichen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor, wie in der Auflösung des reinen Kali's. Löst sich das auf Kali zu untersuchende Salz in Weingeist auf, so ist es ebenfalls besser, die spirituöse Auflösung des Salzes mit einer *spirituösen* Auflösung des Platinchlorids zu vermischen. — Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich gegen Auflösungen der Kalisalze, wie gegen die Auflösungen des reinen Kali's. — Um durch Kohlenstickstoffsäure die Gegenwart des Kali's in sehr kleinen Mengen eines Kalisalzes zu entdecken, ist es gut, eine spirituöse Auflösung des Salzes anzuwenden, wenn dies in Weingeist auflöslich ist. — Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in den concentrirten Auflösungen mehrerer Kalisalze nach einiger Zeit Krystalle von gebildetem Alaun ab. Dies ist vorzüglich der Fall

bei concentrirten Auflösungen von schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali, und auch von Chlorkalium. In den Auflösungen der neutralen Verbindungen des Kali's mit Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure entsteht durch die Auflösung der schwefelsauren Thonerde ein voluminöser Niederschlag, der aus Thonerde, verbunden mit der Säure des angewandten Kalisalzes, besteht. Sind die Auflösungen dieser Salze sauer, so erhält man Alaunkrystalle, doch bilden sich diese oft erst nach sehr langer Zeit; wenn indessen Schwefelsäure hinzugesetzt wird, so entstehen sie früher. Kohlensaures Kali und Schwefelkalium müssen durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandelt werden, um mit schwefelsaurer Thonerdeauflösung Alaunkrystalle bilden zu können. — Ueberchlorsäure bewirkt in den Auflösungen der Kalisalze denselben Niederschlag von überchlorsaurem Kali, wie in der Auflösung des reinen Kali's. — Durch das Löthrohr erkennt man das Kali in den Kalisalzen auf dieselbe Weise, wie das reine Kali; ein Glas von Borax, in welchem man reines Nickeloxyd aufgelöst hat, wird durch diese blau gefärbt. Besser erkennt man es aber, wenigstens in den meisten Kalisalzen, durch die violette Färbung der äufsern Flamme, die entsteht, wenn man etwas vom Kalisalze auf Platindraht schmilzt, und die Spitze der innern Flamme auf die geschmolzene Perle leitet. Am besten zeigt sich diese Färbung der äufsern Löthrohrflamme beim Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium; sie ist bei diesen noch deutlicher als beim reinen Kali. Weniger deutlich sieht man sie beim schwefelsauren und kohlensauren Kali, und beim phosphorsauren und borsauren Kali ist sie noch weniger zu bemerken.

Uebergiefst man ein gepulvertes Kalisalz mit concentrirtem Alkohol, den man mit einem beinahe gleichen Volum von Wasser verdünnt hat, und erhitzt das Gefäfs durch eine darunter gesetzte Spirituslampe so, dafs die Flüssigkeit kocht, zündet dieselbe dann an, so ist die

Farbe der flackernden Flamme deutlich blau oder violett. Am deutlichsten sieht man dies beim Chlorkalium.

Die neutralen Salze des Kali's mit Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure lassen sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, beim Ausschlufs und Zutritt der Luft glühen, ohne sich zu verflüchtigen und zu zersetzen, wenn die Substanz des Gefäfses, in welchem der Versuch geschieht, nicht einen zersetzenden Einflufs ausüben kann. Chlorkalium ist durch's Glühen beim Zutritt der Luft als weifser Rauch flüchtig, ohne sich dabei zu zersetzen; es gehört indessen eine aufserordentlich starke Hitze und nicht zu hohe Gefäfse dazu, um eine nur etwas beträchtliche Menge davon zu verflüchtigen. Dasselbe ist der Fall beim Brom- und Jodkalium. In den Salzen des Kali's mit Salpetersäure, phosphorichter und unterphosphorichter Säure, Oxalsäure, den organischen und mehrern andern Säuren wird durch Glühen die Säure zerstört.

Die Auflösungen der neutralen Salze lassen theils das Lackmuspapier unverändert, theils bläuen sie das geröthete Lackmuspapier. Schwefelsaures und salpetersaures Kali, so wie Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium, in Wasser aufgelöst, lassen das Lackmuspapier unverändert; neutrales phosphorsaures, arseniksaures, borsaures und kohlensaures Kali, so wie Fluorkalium und Schwefelkalium, bläuen das geröthete Lackmuspapier.

Die meisten der am häufigsten vorkommenden Kalisalze, wie das schwefelsaure und salpetersaure Kali, und das Chlorkalium enthalten kein Krystallisationswasser, und verwittern deshalb nicht an der Luft; doch auch die Kalisalze mit Krystallwasser verwittern nicht. Man erkennt oft kleine Mengen von Kalisalzen an der Krystallgestalt. Chlorkalium schiefst in Würfeln an, salpetersaures Kali in prismatischen Krystallen, schwefelsaures Kali krystallisirt gewöhnlich in symmetrisch sechsseitigen Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung, und kohlensaures Kali krystal-

lisirt nicht, oder nur unter gewissen Handgriffen, und zerfliefst an der Luft, deren Feuchtigkeit es begierig anzieht.

Das Kali bildet mit sehr wenigen Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen ist indessen die Gegenwart des Kali's oft schwer zu entdecken; sie läfst sich gewöhnlich nur dann erst mit Bestimmtheit darin erkennen, wenn man die Säure vom Kali abgeschieden hat. Diese Verbindungen kommen indessen nur selten vor; sie werden nur durch sehr schwache Säuren gebildet, oder durch solche Säuren, die in ihrem reinen Zustande unlöslich oder schwerlöslich im Wasser sind. Oft sind dann nur die sauren, nicht die neutralen Verbindungen im Wasser schwerlöslich oder unlöslich. Verbindungen dieser Art sind die des Kali's mit dem Uranoxyd, dem Zinnoxyd, dem Antimonoxyd, der antimonichten Säure, der Antimonsäure, dem Telluroxyd, der Titansäure und der Kieselsäure.

Die am meisten angewandten Reagentien zur Entdeckung des Kali's in Auflösungen sind Platinchlorid und Weinsteinsäure; Kohlenstickstoffsäure und Ueberchlorsäure werden, weil sie nicht so leicht wie jene zu haben sind, weniger angewandt. Weniger genau zur Auffindung des Kali's sind schwefelsaure Thonerde und Kieselfluorwasserstoffsäure; letztere um so weniger, da durch sie Kalisalze nicht von Natronsalzen unterschieden werden können. Da Platinchlorid und schwefelsaure Thonerde gegen Ammoniaksalze sich eben so verhalten, wie gegen Kalisalze, so mufs man sich bei der Anwendung dieser Reagentien vorher von der Abwesenheit des Ammoniaks in der zu untersuchenden Substanz überzeugt haben.

Wenn Kali oder dessen Salze in Auflösungen mit vielen organischen Substanzen verbunden sind, so zeigen selbst in sehr dunkel gefärbten Flüssigkeiten die

Auflösungen von Weinsteinsäure und von Platinchlorid die Gegenwart des Kali's an. Will man eine organische Substanz, die breiartig oder fest ist, auf Kali untersuchen, so kann man sie mit Wasser oder mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure ausziehen; wenn aber die Menge der Substanz nicht zu bedeutend ist, so mufs man sie in einem hessischen Tiegel, oder besser in einem Platintiegel bei nicht zu starkem Feuer verkohlen, und die verkohlte Masse mit Wasser oder mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen. In der filtrirten Auflösung entdeckt man dann die Gegenwart des Kali's durch die genannten Reagentien.

2. Natron, $\dot{N}a$.

Im reinen Zustande hat das Natron als Hydrat, wenn es fest ist, die gröfste Aehnlichkeit mit dem reinen Kali; die Auflösung desselben im Wasser unterscheidet sich hingegen von der des Kali's dadurch, dafs in ihr weder eine Auflösung von Platinchlorid, noch von Ueberchlorsäure oder von Kohlenstickstoffsäure, so wie eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure, im Ueberschufs hinzugesetzt, einen Niederschlag hervorbringt. In den beiden letzteren Fällen mufs indessen die Natronauflösung nicht zu concentrirt sein. Auch durch eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde werden in der Auflösung des Natrons, wenn diese mit einer Säure gesättigt worden ist, keine Krystalle von Alaun erzeugt. Kieselfluorwasserstoffsäure bringt indessen in einer Natronauflösung einen gelatinösen Niederschlag von Kieselfluornatrium hervor, wenn die Natronauflösung nicht zu verdünnt ist.

Durch das Löthrohr kann man das Natron vom Kali wohl dadurch unterscheiden, dafs ein Glas von Borax, in welchem reines Nickeloxyd aufgelöst ist, durch einen Zusatz von Natron seine braune Farbe nicht verändert. Bei weitem besser aber kann man es noch durch

die Färbung der äufsern Löthrohrflamme vom Kali unterscheiden; wenn man nämlich etwas Natron auf einem Platindraht schmilzt, der unten zu einem Oehr gebogen ist, und die Spitze der innern Flamme darauf leitet, so wird die äufsere Flamme stark gelb gefärbt, ähnlich der eines ruhig brennenden Kerzenlichtes. Es zeigt sich diese Färbung auch selbst dann, wenn dem Natron viel Kali beigemengt ist.

Behandelt man auf ähnliche Weise die gepulverten Natronsalze mit verdünntem Weingeist, wie dies S. 8. bei den Kalisalzen angeführt worden ist, so ist die flakkernde Flamme des brennenden Weingeistes stark gelb, selbst wenn man nur eine geringe Menge des Natronsalzes angewandt hat. Setzt man zu dem Natronsalze eine bedeutende Menge eines Kalisalzes, so bleibt dessen ungeachtet die Flamme gelb.

In den Salzen des Natrons, die im Wasser löslich sind, unterscheidet man das Natron von dem Kali auf dieselbe Weise, wie in seinem reinen Zustande. Am besten erkennt man die Natronsalze in ihrem festen Zustande vor dem Löthrohr durch die starke gelbe Färbung der äufsern Löthrohrflamme, eben so, wie das reine Natron. Wenn auch das Natronsalz mit einem Kalisalze gemengt ist, so zeigt sich nur eine gelbe Färbung der äufsern Flamme; doch ist diese bei Anwesenheit einer bedeutenden Menge von Kalisalz weniger stark gelb; aber selbst wenn Chlornatrium mit so vielem Chlorkalium gemengt ist, dafs nur $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{30}$ vom erstern zugegen ist, so verschwindet, nach v. Kobell, die Reaction des Kali's, und es zeigt sich nur die des Natrons.

Beim Glühen verhalten sich die Natronsalze ähnlich den Kalisalzen; nur ist Chlornatrium weniger flüchtig als Chlorkalium, und Jodnatrium verliert beim Glühen etwas Jod.

Die krystallisirten neutralen Salze des Natrons verwittern meistentheils an der Luft, wenn sie einen Wassergehalt haben, was bei den meisten der Fall ist. Es

geschieht dies vorzüglich bei dem schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren und kohlensauren Natron, und nur höchst wenig bei dem borsauren Natron; das salpetersaure Natron, so wie das Chlor- und Fluornatrium, verwittern nicht an der Luft, weil in diesen kein Krystallisationswasser enthalten ist.

Man pflegt oft in kleinen Quantitäten Natronsalze von Kalisalzen auch durch die Krystallform zu unterscheiden. Salpetersaures Natron krystallisirt in Rhomboëdern, die, wie oben angeführt, nicht verwittern; schwefelsaures Natron in prismatischen Krystallen, die an der Luft verwittern; die Krystalle des kohlensauren Natrons haben ein tafelförmiges Ansehen, und verwittern, während das kohlensaure Kali zerfliefslich ist. Chlornatrium kann vom Chlorkalium nicht durch die Krystallgestalt unterschieden werden, da beide in Würfeln anschiefsen.

Von den Auflösungen der neutralen Salze des Natrons lassen das Lackmuspapier unverändert: die des schwefelsauren und salpetersauren Natrons, so wie auch die des Chlor-, Brom- und Jodnatriums. Die Auflösungen des neutralen phosphorsauren, arseniksauren, borsauren und kohlensauren Natrons, so wie die des Fluornatriums und Schwefelnatriums, bläuen das rothe Lackmuspapier.

Das Natron bildet mit sehr wenigen Säuren Salze, die im Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen ist die Gegenwart des Natrons gewöhnlich eben so schwer zu entdecken, wie die des Kali's in den unlöslichen oder schwerlöslichen Kalisalzen. Die Säuren, mit welchen das Natron unlösliche oder schwerlösliche Salze bildet, sind fast dieselben, mit denen das Kali solche Salze giebt; sie sind S. 10. angeführt worden.

In den Auflösungen der Natronsalze erkennt man die Gegenwart des Natrons vorzüglich daran, dafs man in diesen, nachdem man sich von der Gegenwart eines Alkali's überzeugt hat, durch Auflösungen von Platin-

chlorid und Weinsteinsäure keine Trübung erhält; am sichersten aber entdeckt man das Natron durch die gelbe Färbung der Löthrohrflamme, wenn man das Salz in fester Form erhalten kann. Vermuthet man, dafs in einer Auflösung Kali und Natron zugleich enthalten sind, so prüft man zuerst einen Theil der Auflösung durch Platinchlorid; wenn man sich dadurch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Kali's überzeugt hat, dampft man einen andern Theil der Auflösung bis zur Trocknifs ab, und behandelt den Rückstand vor dem Löthrohr. Wenn in der Auflösung die Gegenwart des Kali's durch Platinchlorid gefunden worden ist, und die äufsere Flamme des Löthrohrs durch den Rückstand violett gefärbt wird, so ist nur Kali vorhanden; wird hingegen die äufsere Flamme des Löthrohrs durch den Rückstand gelb gefärbt, so ist neben dem Kali auch noch Natron zugegen. — Bei diesen Versuchen ist zu berücksichtigen, dafs bisweilen Platindraht allein der Flamme eine schwache gelbliche Färbung ertheilt, welche indessen nicht mit der verwechselt werden kann, die durch Natronsalze hervorgebracht wird. Häufig wird diese schwache gelbe Farbe der Flamme durch Platindraht bewirkt, wenn derselbe mit Schweifs der Hände oder mit Speichel vorher befeuchtet worden war; es scheint dann das Chlornatrium desselben die Ursach der Färbung der Flamme zu sein. Sollte man in einigen Fällen zweifelhaft sein, ob eine gelbliche Farbe der Löthrohrflamme durch die Gegenwart eines Natronsalzes, oder durch eine andere Ursach hervorgebracht sei, so kann man sich leicht durch einen kleinen Versuch, wenn man ein Natronsalz, am besten Chlornatrium, auf Platindraht durch die Löthrohrflamme erhitzt, von der Verschiedenheit der dadurch hervorgebrachten Färbung der Löthrohrflamme von der, welche durch Platindraht allein, oder durch andere Ursachen entstehen kann, überzeugen.

Um das Natron oder dessen Salze in *Auflösungen*, die viel **organische Substanzen** enthalten, zu entdecken, verfährt man auf folgende Weise: Man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und verkohlt den trocknen Rückstand, vorzüglich wenn die Menge desselben sehr bedeutend ist, in einem hessischen Tiegel, bei kleineren Mengen besser in einem Platintiegel, bei nicht zu *starkem* Feuer; darauf zieht man die verkohlte Masse *durch* Wasser oder durch Chlorwasserstoffsäure aus, und *erkennt* nun in der filtrirten Auflösung, oder, wenn man diese bis zur Trocknifs abgedunstet hat, in dem trocknen Rückstand die Gegenwart des Natrons auf die vorher angeführte Weise. Eine breiartige oder feste organische Substanz, in welcher man eine grofse Menge von Natron vermuthet, wird auf dieselbe Weise verkohlt, und die verkohlte Masse eben so behandelt.

3. Lithion, L̇.

Im reinen Zustande ist das Lithion weifs und krystallinisch; es ist im Wasser schwerlöslich, und wird an der Luft nicht feucht. Es schmilzt bei schwacher Glühhitze.

Die Auflösung der im Wasser auflöslichen Lithionsalze verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine concentrirte Auflösung von **kohlensaurem Natron** bringt in diesen, wenn sie auch sehr concentrirt *sind*, sogleich keinen Niederschlag hervor, sondern nur nach sehr langer Zeit wird dadurch ein nicht bedeutender körniger Niederschlag von schwerlöslichem kohlensauren Lithion gefällt.

Eine Auflösung von **phosphorsaurem Natron** bewirkt in den Auflösungen der Lithionsalze, auch selbst nach langer Zeit, keinen Niederschlag; wird indessen noch Ammoniak hinzugesetzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein starker Niederschlag ab. Wird das Ganze vor dem Zu-

satz des Ammoniaks gekocht, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion. — Dampft man eine Auflösung eines Lithionsalzes, zu welcher man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron hinzugefügt hat, ab, so trübt sich die Auflösung während des Eindampfens; ist alles bis zur Trocknifs abgedampft, so bleibt bei der Behandlung mit Wasser das unlösliche oder wenigstens sehr schwerlösliche Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion ungelöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Kali bringt in den Auflösungen der Lithionsalze, auch nach langer Zeit, keinen Niederschlag hervor; selbst dann nicht, wenn das Ganze gekocht wird. Dampft man diese Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, so löst sich der trockne Rückstand wieder vollständig im Wasser auf. — Hat man indessen zu der Auflösung eines Lithionsalzes eine Auflösung von phosphorsaurem Kali gesetzt, und fügt dann noch Ammoniak hinzu, so bildet sich nach einiger Zeit ein starker Niederschlag.

Eine Auflösung von Weinsteinsäure, im Ueberschufs hinzugesetzt, bringt selbst in sehr concentrirten Auflösungen der Lithionsalze keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in ihnen ebenfalls keine Fällung.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in Lithionsalzauflösungen einen weifsen Niederschlag von Kieselfluorlithium hervor.

Platinchloridauflösung bringt in den spirituösen Auflösungen der Lithionsalze eine so höchst unbedeutende Trübung hervor, dafs sie kaum bemerkt werden kann. Ist die Auflösung nur etwas verdünnt, so ist gar keine Trübung sichtbar.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in den concentrirten Auflösungen der Lithionsalze keine Krystalle ab, auch dann nicht, wenn dieselben Vorsichtsmaafsregeln angewandt werden, die unter gleichen Um-

Umständen bei den Kalisalzen (S. 7.) *beobachtet* werden müssen.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure bringt in den Auflösungen der Lithionsalze eine Fällung von schwerlöslichem kohlenstickstoffsauren Lithion hervor.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure trübt die Auflösungen der Lithionsalze nicht.

Durch das Löthrohr läfst sich das Lithion in den Lithionsalzen sehr gut entdecken, wenn etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht geschmolzen wird, und man die Flamme so darauf richtet, dafs die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Masse berührt; es färbt sich dann die äufsere Flamme schön und sehr stark carminroth. Am auffallendsten ist diese Färbung beim Chlorlithium. Ist das Lithionsalz mit einem Kalisalze gemengt, so zeigt sich vor dem Löthrohr nur die rothe Färbung, und die Gegenwart des Kali's kann dann, selbst wenn das Kali in gröfserer Menge als das Lithion vorhanden ist, nicht durch das Löthrohr gefunden werden. — Ist hingegen das Lithionsalz mit einem Natronsalze gemengt, so zeigt sich, auch bei überwiegender Menge des Lithions, nur die Reaction des Natrons, und die äufsere Flamme wird gelb gefärbt. Dasselbe ist auch der Fall, wenn das Lithionsalz Kali- und Natronsalze zugleich enthält.

Beim Glühen verhalten sich die Lithionsalze ähnlich den Kalisalzen. Chlorlithium ist etwas flüchtiger als Chlornatrium, aber weniger als Chlorkalium; auch wird es, wiewohl in einem sehr geringen Maafse, durch langes Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt, indem sich eine kleine Menge von kohlensaurem Lithion bildet.

Die Lithionsalze schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als die entsprechenden Salze des Kali's und des Natrons.

Viele Lithionsalze sind aufserordentlich zerfliefslich, und können an dieser Eigenschaft erkannt, und dadurch

von Kali- und Natronsalzen unterschieden werden. Am zerfliefslichsten ist das Chlorlithium. Auch das salpetersaure Lithion zerfliefst an der Luft, nicht aber das schwefelsaure.

Die Auflösungen der Lithionsalze verhalten sich gegen Lackmuspapier, wie die der entsprechenden Kali- und Natronsalze.

Die spirituösen Auflösungen der Lithionsalze brennen mit einer schönen carminrothen Flamme. Die in Weingeist unlöslichen Lithionsalze geben der Flamme des Weingeistes nur dann diese Färbung, wenn sie im gepulverten Zustande damit übergossen werden, und man das Ganze mit einem Glasstabe umrührt, oder auch wenn der Weingeist beinahe abgebrannt ist.

Das Lithion giebt wohl mit denselben Säuren in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Salze, mit welchen Kali und Natron solche Verbindungen geben, und in diesen kann die Gegenwart desselben auf dieselbe Weise entdeckt werden, wie die des Kali's in den analogen Verbindungen des Kali's (S. 10.). Es bildet indessen das Lithion noch mit andern Säuren in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen, mit denen Kali und Natron leichtauflösliche Salze geben, wie mit Kohlensäure und vorzüglich mit Phosphorsäure, wenn zugleich noch Natron gegenwärtig ist. In dem Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion ist die Gegenwart des Lithions nicht leicht zu entdecken. Dieses Salz schmilzt vor dem Löthrohre, leichter noch mit Soda gemengt auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht oder auf Platinblech. Die geschmolzene Masse ist klar, beim Erkalten wird sie unklar und krystallinisch. Auf Kohle geschmolzen, zieht sich dieses Doppelsalz in die Kohle. — Die phosphorsauren Erdsalze, wie phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, die mit diesem Doppelsalze verwechselt werden können, schmelzen nicht mit Soda auf Platinblech oder Platindraht zusammen; hat man

einen sehr grofsen Ueberschufs von Soda angewandt, so schmilzt das Ganze zwar, aber in der geschmolzenen Masse sieht man deutlich das unaufgelöste phosphorsaure Erdsalz. Auf Kohle mit Soda geschmolzen, bleiben sie auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht.

Das Lithion in den Lithionsalzen wird in Auflösungen vorzüglich dadurch erkannt, dafs, nachdem man sich von der Anwesenheit eines Alkali's in der Auflösung überzeugt hat, dafs man durch den Zusatz einer kohlensauren Kali- oder Natronauflösung in der nicht zu concentrirten Auflösung keinen Niederschlag erhalten hat, dieselbe durch Auflösungen von Weinsteinsäure, und auch von Platinchlorid nicht getrübt wird, wodurch das Lithion sich vom Kali unterscheidet; ferner dadurch, dafs die Auflösung, mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, nach einiger Zeit einen starken Niederschlag bildet, wodurch das Lithion sich vorzüglich vom Natron, und zugleich auch vom Kali unterscheidet. Das Verhalten vor dem Löthrohr unterscheidet ebenfalls das Lithion von den beiden andern Alkalien hinreichend.

4. Ammoniak, NH^3.

In seinem reinen Zustande im Wasser aufgelöst, hat *das Ammoniak* einen eigenthümlichen starken Geruch, wodurch es leicht erkannt werden kann. Ist die Menge des freien Ammoniaks im Wasser so aufserordentlich gering, dafs die Gegenwart desselben nicht mehr durch den Geruch erkannt werden kann, so entdeckt man sie leicht, wenn man ein befeuchtetes und geröthetes Lackmuspapier, oder besser einen Glasstab, mit ziemlich starker, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure benetzt, über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt. Im ersten Falle wird das Lackmuspapier gebläut; im zweiten bilden sihc, selbst

wenn nur eine sehr kleine Menge von Ammoniak zugegen ist, weifse Nebel über der Flüssigkeit. Ist die Menge des Ammoniaks gröfser, so dafs man sich schon durch den Geruch von der Gegenwart desselben überzeugen kann, so sind die Nebel weit auffallender. Man kann den Glasstab auch mit Salpetersäure oder Essigsäure befeuchten, doch ist Chlorwasserstoffsäure für ganz geringe Spuren von Ammoniak empfindlicher.

Die Auflösung des Ammoniaks hat einen sehr ätzenden Geschmack; sie löst, wenn sie concentrirt ist, die Haut der Zunge auf, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Bewahrt man das Ammoniak in Flaschen auf, die gegen den Zutritt der Luft nicht ganz geschützt sind, so verwandelt sich nur eine unbedeutende Menge desselben nach sehr langer Zeit in kohlensaures Ammoniak.

Eine Auflösung von Platinchlorid verhält sich gegen eine Auflösung von Ammoniak eben so wie gegen eine Auflösung von Kali (S. 5.). Der sich bildende Niederschlag, welcher aus Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak besteht, hat ähnliche Eigenschaften, wie der des Kaliumplatinchlorids.

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure bewirkt in der Auflösung des Ammoniaks, wenn diese concentrirt ist, einen krystallinischen Niederschlag von zweifach weinsteinsaurem Ammoniak; ist hingegen die Auflösung sehr verdünnt, so bildet sich keine Fällung. — Dieser Niederschlag ist im Wasser weit auflöslicher, als das zweifach weinsteinsaure Kali.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde verhält sich gegen eine Ammoniakauflösung auf ähnliche Weise, wie gegen eine Kaliauflösung. Die Krystalle des sich dann bildenden Ammoniakalauns haben ganz dieselbe Form, wie die des Kalialauns.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure bringt in der Auflösung des Ammoniaks, wenn diese nicht zu concentrirt ist, keinen Niederschlag hervor.

K i e s e l f l u o r w a s s e r s t o f f s ä u r e *bringt* in der Auflösung des Ammoniaks einen starken Niederschlag von ausgeschiedener Kieselsäure hervor, wenn nur so viel Kieselfluorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird, dafs das Ammoniak vorwaltend bleibt; im entgegengesetzten Fall entsteht kein Niederschlag.

Eine Auflösung von U e b e r c h l o r s ä u r e bringt nur in der concentrirten Auflösung des Ammoniaks einen Niederschlag hervor.

In den im Wasser auflöslichen Salzen des Ammoniaks, von denen die meisten geruchlos sind und nur sehr wenige wie freies Ammoniak riechen, erkennt man die Gegenwart desselben durch Auflösungen von P l a t i n c h l o r i d und von s c h w e f e l s a u r e r T h o n e r d e auf dieselbe Weise, wie in den entsprechenden Kalisalzen (S. 7.). W e i n s t e i n s ä u r e, im Ueberschufs zu concentrirten Auflösungen von Ammoniaksalzen gesetzt, bewirkt entweder einen weit geringern Niederschlag, als in den Auflösungen der entsprechenden Kalisalze, oder auch gar keine Fällung. K o h l e n s t i c k s t o f f s ä u r e verhält sich eben so. — K i e s e l f l u o r w a s s e r s t o f f s ä u r e, eben so U e b e r c h l o r s ä u r e, bringen in Auflösungen von Ammoniaksalzen keinen Niederschlag hervor, wenn diese nicht zu concentrirt sind.

Behandelt man Ammoniaksalze mit verdünntem Weingeist auf ähnliche Weise, wie dies bei den Kalisalzen *(S. 8.)* angeführt worden ist, so theilen sie der flackernden Flamme des Weingeistes eine blaue oder violette Farbe, wie es die Kalisalze thun, mit. Durch einen selbst geringen Zusatz von Natronsalz wird indessen die Flamme rein gelb.

Die Salze des Ammoniaks werden fast alle vollständig durch die Hitze verflüchtigt. Ohne Rückstand verflüchtigen sich die Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Kohlensäure, so wie auch das Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Schwefelwasserstoff-Ammoniak; von diesen wird nur das

kohlensaure Ammoniak und das Chlorwasserstoff-Ammoniak beim Zutritt der Luft unzersetzt sublimirt. Phosphorsaures und borsaures Ammoniak hinterlassen beim Glühen in Glasgefäfsen einen Rückstand von Phosphorsäure und Borsäure. Fluorwasserstoff-Ammoniak greift, wenn man es in Glasgefäfsen erhitzt, das Glas stark an; nur in Platingefäfsen verflüchtigt es sich vollständig.

Werden trockne Ammoniaksalze mit Alkalien oder alkalischen Erden zusammengerieben, so entwickelt sich der bekannte eigenthümliche Ammoniakgeruch; kohlensaure Alkalien und alkalische Erden bewirken dasselbe, nur ist dann der Ammoniakgeruch schwächer. Auch aus Auflösungen der Ammoniaksalze wird durch reine, so wie durch kohlensaure Alkalien oder alkalische Erden ein Ammoniakgeruch entwickelt. Ist die Menge des sich entwikkelnden Ammoniaks zu gering, um deutlich durch den Geruch wahrgenommen zu werden, so befeuchtet man einen Glasstab mit ziemlich starker, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure, und hält diesen über die Oberfläche der mit dem Alkali oder der alkalischen Erde gemischten Flüssigkeit, oder auch über das Gemenge; bei Anwesenheit einer sehr kleinen Spur von Ammoniak bilden sich dann noch weifse Nebel. Die kleinsten Mengen von Ammoniak in einer festen Verbindung entdeckt man, wenn man letztere mit vorher gepulvertem Kalihydrat schnell zusammenreibt, das Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, oder in einem Reagenzgläschen schwach erhitzt und ein geröthetes Lackmuspapier in einiger Entfernung vom Gemenge hält, an dem Blauwerden des Lackmuspapiers. Man kann diesen Versuch auch auf die Weise umändern, dafs man das Gläschen in eine feine Spitze auszieht, und dies in ein Gefäfs taucht, in welchem eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sich befindet. Dies wird durch die kleinsten Mengen von Ammoniak geschwärzt. Man mufs indessen bei diesem Versuche verhindern, dafs nicht etwas vom Kali in die Quecksilber-

oxydulauflösung komme, wodurch ebenfalls eine Schwärzung entstehen würde. Kann das Ammoniak ohne Anwendung von Kali, durch bloſses Glühen, aus der Substanz entwickelt werden, so thut man daher besser, das Kali bei diesem Versuche nicht anzuwenden.

Das Ammoniak giebt, wie die übrigen Alkalien, mit einigen Säuren Salze, die im Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen Verbindungen wird indessen die Gegenwart des Ammoniaks schon durch Glühen derselben entdeckt, weil dann das Ammoniak ausgetrieben wird. Um in diesen Verbindungen das Ammoniak deutlich zu erkennen, glüht man etwas davon in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und bringt während des Glühens an das offne Ende der Glasröhre einen Glasstab, der mit Chlorwasserstoffsäure benetzt ist, oder ein geröthetes Lackmuspapier.

Man erkennt das Ammoniak in den Ammoniaksalzen vorzüglich durch den Ammoniakgeruch, der bei Behandlung mit Kali entsteht, und unterscheidet es dadurch von den andern Alkalien. Mit dem Kali kann es hinsichtlich seines Verhaltens gegen Auflösungen von Platinchlorid und von schwefelsaurer Thonerde verwechselt werden.

Wenn das Ammoniak im freien Zustande mit vielen organischen Substanzen in Auflösungen oder in breiartigen Flüssigkeiten enthalten ist, so erkennt man die Gegenwart desselben am Geruch. Wenn die Salze des Ammoniaks damit gemengt sind, so behandelt man die Auflösung, oder den Brei mit einer concentrirten Auflösung von Kali, und erwärmt allenfalls das Ganze, wodurch dann der ammoniakalische Geruch entsteht. Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn trockne organische Substanzen mit Ammoniaksalzen gemengt sind. Ist eine Auflösung zu verdünnt, so muſs man sie vor der Behandlung mit Kali durch Abdampfen concentriren.

5. Baryterde, $\dot{B}a$.

Im reinen Zustande ist die Baryterde von graulichweifser Farbe und sehr zerreiblich. Wird sie mit etwas Wasser übergossen, so erhitzt sie sich und zerfällt zu einem weifsen Pulver; mit mehr Wasser bildet die Baryterde eine krystallinische Masse, die sich in heifsem Wasser vollständig auflöst, wenn die Baryterde rein ist. Die concentrirte Auflösung derselben in heifsem Wasser setzt, wenn der Zutritt der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft abgehalten wird, beim Erkalten Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat bestehen. — Die Auflösung der Baryterde hat einen ätzenden Geschmack, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Beim Zutritt der Luft zieht sie leicht Kohlensäure an, und überzieht sich auf der Oberfläche mit einer Haut von kohlensaurer Baryterde, die in Wasser unlöslich ist und allmählig zu Boden sinkt. In dem Maafse, wie diese sich absetzt, bildet sich aber fortwährend eine neue Haut von kohlensaurer Baryterde, bis endlich alle Baryterde vollständig gefällt worden ist. — In einer sehr grofsen Menge von Alkohol ist das Baryterdehydrat etwas auflöslich. — Die reine Baryterde schmilzt nicht bei der Glühhitze, wohl aber das Hydrat.

Die verdünntesten Auflösungen der Baryterdesalze geben, mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder der Auflösung eines schwefelsauren Salzes versetzt, einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, der beim Zusatz einer freien Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nehmen kann, nicht wieder verschwindet. Enthält die Auflösung des Baryterdesalzes sehr viel von einer freien Säure, so erzeugt sich bei kleinen Mengen des Salzes durch Schwefelsäure der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde etwas später als bei Abwesenheit der freien Säure. Nur bei aufserordentlich kleinen Spuren eines Baryterdesal-

zes in einer Auflösung erscheint durch Schwefelsäure der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit.

Auflösungen von einfach und von zweifach chromsaurem Kali bringen in Baryterdesalzauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurer Baryterde hervor, der in einem Uebermaafse von Salpetersäure auflöslich ist.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze nach einer Weile einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum hervor, der in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure fast ganz unauflöslich ist.

Ueberchlorsäure bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen voluminösen Niederschlag von Baryterdehydrat, der bei Verdünnung mit vielem Wasser ganz verschwindet, wenn das angewandte Kali frei von Kohlensäure gewesen ist. Nach einiger Zeit bildet sich dann, durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft, eine Haut, und endlich ein Niederschlag von kohlensaurer Baryterde.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag hervor. Fügt man indessen Ammoniak zu der Auflösung eines Baryterdesalzes, und läfst sie lange (oft einige Tage) an der Luft stehen, so setzt sich, durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft, kohlensaure Baryterde sehr fest an die Wände des Gefäfses als krystallinische, sandartige Körner an, die, mit einer freien Säure übergossen, unter Brausen kohlensaures Gas entwickeln. Nachdem sich die kohlensaure Baryterde vollständig ausgeschieden hat, enthält die Flüssigkeit keine Baryterde mehr aufgelöst, wenn das Ammoniak in hinreichender Menge vorhanden gewesen war.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali

bewirkt in Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde, der sich unter Brausen in Säuren auflöst, wenn die Menge desselben nur einigermaafsen bedeutend ist; ist sie nur gering, so entsteht kein Brausen, da die frei gewordene Kohlensäure dann in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verursacht in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag, der in vielem Wasser nur wenig auflöslich ist. In freien Säuren löst er sich unter starkem Brausen auf.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in Auflösungen von Baryterdesalzen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde.

Eine Auflösung von neutralem phosphorsauren Natron bringt in Auflösungen von Baryterdesalzen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor, dessen Menge durch einen Zusatz von Ammoniak nicht vermehrt wird, der aber in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure oder zweifach oxalsaurem Kali giebt selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen von neutralen Baryterdesalzen keinen Niederschlag. Nur wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind, wird dadurch, doch vorzüglich erst nach einer Weile, ein Niederschlag von oxalsaurer Baryterde bewirkt. Beim Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Baryterde. Ist indessen die Auflösung der Baryterdesalze sehr verdünnt, so bildet sich auch selbst dann kein Niederschlag.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in Auflösungen von neutralen Baryterdesalzen sogleich einen Niederschlag von bernsteinsaurer Baryterde hervor, wenn dieselben concentrirt sind; in verdünnten erst nach längerer Zeit. In Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich.

Eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von jodsaurem Natron bringt in Baryterdesalzauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von jodsaurer Baryterde hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Auflösungen von Baryterdesalzen keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt nur in verdünnten Baryterdesalzauflösungen keine Fällung, in mehr concentrirten indessen wohl nach einiger Zeit; der Niederschlag hat eine schwach gelblichweifse Farbe, und durch längeres Stehen setzen sich Krystalle an die Wände des Glases an. In concentrirten Baryterdesalzauflösungen erfolgt der Niederschlag durch Kaliumeisencyanür sehr bald. Er besteht aus einer Doppelverbindung von Kalium- und Baryumeisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt auch in concentrirten Auflösungen von Baryterdesalzen keine Fällung hervor.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen der Baryterde mit unorganischen Säuren läfst sich beim Zutritt der Luft nur Chlorbaryum, ohne Zersetzung zu erleiden, glühen. — Die Auflösungen der neutralen Baryterdesalze lassen das Lackmuspapier unverändert, ausgenommen die des Schwefelbaryums, welche das rothe Lackmuspapier bläuet.

Die gepulverten Baryterdesalze, mit verdünntem Alkohol übergossen, theilen der flackernden Weingeistflamme eine schwache gelblichgrüne Farbe mit.

Die Baryterde bildet mit den meisten Säuren, wie mit der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, Kohlensäure u. s. w., Salze, die im Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind. Es lösen sich diese jedoch fast alle in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf; nur die schwefelsaure Baryterde ist auch in diesen Säuren unlöslich. Man erkennt daher in diesen sauren Auflösungen die Gegenwart der Baryterde dadurch,

dafs durch hinzugesetzte verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht. Wegen dieser Eigenschaft kann die Baryterde nur mit der Strontianerde, und allenfalls auch mit der Kalkerde und dem Bleioxyd verwechselt werden. Durch's Glühen werden die im Wasser unlöslichen Baryterdesalze nicht zersetzt. — Um in der schwefelsauren Baryterde die Gegenwart der Baryterde zu entdecken, übergiefst man etwas davon im gepulverten Zustande mit Wasser, und erhitzt dies bis zum Kochen, um sich zu überzeugen, dafs es vollkommen unauflöslich darin ist; dann kocht man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, und filtrirt darauf. Was beim Kochen ungelöst zurückgeblieben, übergiefst man mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Auflösung, und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entstehen wird. Wie die schwefelsaure Baryterde sich von der schwefelsauren Strontianerde unterscheidet, die sich beim Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali wie die schwefelsaure Baryterde verhält, wird weiter unten gezeigt werden.

Durch das Löthrohr kann man die Baryterde und die Salze derselben nicht mit Sicherheit von andern Substanzen unterscheiden. Die schwefelsaure Baryterde unterscheidet sich durch das Löthrohr von andern unlöslichen weifsen Niederschlägen dadurch, dafs sie, mit Flufsspath gemengt, auf Kohle leicht zu einem klaren Glase schmilzt, welches bei der Abkühlung emailweifs wird. Sie theilt indessen diese Eigenschaft mit der schwefelsauren Strontianerde und schwefelsauren Kalkerde.

Die Auflösungen der Baryterdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze vorzüglich dadurch, dafs in ihnen durch Auflösungen von kohlensaurem Kali, so wie auch durch verdünnte Schwefelsäure, weifse Niederschläge hervorgebracht werden.

Wenn Baryterdesalze mit vielen organischen Substanzen in Auflösungen enthalten sind, so erhält man selbst in dunkel gefärbten Flüssigkeiten durch verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn man die Auflösung vorher durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure sauer gemacht hat. Um sich nun in diesem erhaltenen Niederschlage von der Gegenwart der Baryterde ganz sicher zu überzeugen, behandelt man ihn auf die Weise, wie es vorher gezeigt worden ist. — Um in breiartigen oder festen organischen Substanzen die Gegenwart der Baryterde zu entdecken, digerirt man sie mit Wasser, das durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist; darauf filtrirt man die Flüssigkeit ab, und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure. Ist hingegen schwefelsaure Baryterde mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, die sich im reinen Wasser nicht auflösen lassen, so ist es am besten, die ganze Masse in einem hessischen Tiegel nach und nach vorsichtig zu erhitzen, und dann so stark zu glühen, dafs durch die entstandene Kohle die schwefelsaure Baryterde in Schwefelbaryum verwandelt wird, wozu eine anfangende Weifsglühhitze erforderlich ist. Nach dem Erkalten kocht man dann die geglühte Masse mit Wasser aus, zersetzt die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure, und findet dann sehr leicht durch verdünnte Schwefelsäure die Gegenwart der Baryterde. Sind die organischen Substanzen, mit denen die schwefelsaure Baryterde gemengt ist, im Wasser löslich, so trennt man sie dadurch von derselben, und prüft diese dann auf die vorhin angegebene Weise.

6. Strontianerde, $\dot{S}r$.

Im reinen Zustande verhält sich die Strontianerde der Baryterde sehr ähnlich. Dasselbe gilt auch von dem Hydrat der Strontianerde, nur ist dies im Wasser schwerlöslicher als das der Baryterde, weshalb auch die Auf-

lösung desselben in Wasser weniger ätzend schmeckt. Im Uebrigen verhalten sich die Auflösungen beider sehr ähnlich.

In den Auflösungen der Strontianerdesalze wird durch verdünnte Schwefelsäure, oder durch Auflösungen schwefelsaurer Salze, ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde gebildet, der in verdünnten freien Säuren unauflöslich ist. Selbst kleine Mengen eines Strontianerdesalzes geben mit Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag, der aber dann erst nach einiger Zeit entsteht, besonders wenn in der Auflösung sehr viel von einer freien Säure enthalten ist. Die schwefelsaure Strontianerde ist indessen nicht so unlöslich im Wasser, wie die schwefelsaure Baryterde. Hat man die Auflösung eines Strontianerdesalzes mit Schwefelsäure versetzt, aber nicht vollständig gefällt, so dafs noch unzersetztes Strontianerdesalz vorhanden ist, und das Ganze vor dem Filtriren längere Zeit stehen lassen: so wird in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes ein geringer weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde gebildet.

Eine Auflösung von einfach chromsaurem Kali trübt zwar die Auflösung eines Strontianerdesalzes nicht sogleich, setzt aber nach längerer Zeit einen krystallinischen gelben Niederschlag von chromsaurer Strontianerde ab, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist. Eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali bringt in den Auflösungen der Strontianerdesalze keine Fällung hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in Auflösungen von Strontianerdesalzen, selbst nach langer Zeit, keine Fällung.

Auch Ueberchlorsäure erzeugt darin keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kali und Ammoniak, von einfach und zweifach kohlensaurem Kali, von koh-

lensaurem **Ammoniak** und **phosphorsaurem Natron** verhalten sich gegen die Auflösungen der Strontianerdesalze eben so, wie gegen die der Baryterdesalze.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali trübt die neutrale Auflösung eines Strontianerdesalzes, wenn sie sehr verdünnt ist, zwar nicht sogleich, aber doch nach einer Weile, und weit schneller, als die gleich verdünnten eines Baryterdesalzes. Durch einen Zusatz von Ammoniak wird dieser Niederschlag von oxalsaurer Strontianerde sehr bedeutend vermehrt. Wenn die Strontianerdeauflösung so verdünnt ist, daſs durch Oxalsäure im ersten Augenblick kein Niederschlag gebildet wird, so entsteht er sogleich, wenn Ammoniak hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in Auflösungen von neutralen Strontianerdesalzen keinen Niederschlag hervor. Sind dieselben concentrirt, so erfolgt indessen ein Niederschlag von bernsteinsaurer Strontianerde, aber nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit. In Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich. Man kann hierdurch Auflösungen von Strontianerde von denen der Baryterde unterscheiden.

Eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von jodsaurem Natron bringt nur in concentrirten Strontianerdesalzauflösungen sogleich einen weiſsen Niederschlag von jodsaurer Strontianerde hervor; in verdünnteren erst nach einiger Zeit.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Strontianerdesalzauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in den Auflösungen der Strontianerdesalze, selbst wenn dieselben concentrirt sind, keine Fällung, und in den concentrirtesten eine auſserordentlich unbedeutende Trübung, und diese erst nach längerer Zeit. Dieses Verhalten unterscheidet die Auflösungen der Strontianerdesalze sehr von denen der Salze der Baryt-, Kalk- und Talkerde.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in den Auflösungen der Strontianerdesalze keinen Niederschlag hervor.

Die auflöslichen Salze der Strontianerde verhalten sich beim Glühen wie die auflöslichen Salze der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen derselben gleich.

Löst man die Salze der Strontianerde in wäfsrigem Alkohol auf, oder übergiefst man sie, wenn sie unlöslich darin sind, im gepulverten Zustande mit verdünntem Alkohol, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, mit einer carminrothen Flamme. Die Färbung der Flamme ist vorzüglich dann sehr deutlich, wenn das Ganze umgerührt wird, oder wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist, oder auch wenn man die alkoholische Flüssigkeit kocht; im letzteren Falle ist die flackernde Flamme am deutlichsten carminroth gefärbt. Hierdurch kann man die Salze der Strontianerde besonders gut von denen der Baryterde unterscheiden. — Ein Zusatz eines Baryterdesalzes zum Strontianerdesalze bewirkt, dafs die Flamme des Weingeistes zwar roth bleibt, die rothe Farbe ist dann aber von anderer Art, und der ähnlich, welche der Weingeistflamme durch Kalkerdesalze mitgetheilt wird. Ein Zusatz eines Natronsalzes verändert die Farbe der Weingeistflamme ebenfalls, und eine ziemlich bedeutende Menge desselben zerstört sie ganz und bringt eine gelbe Färbung hervor.

Die Strontianerde bildet in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit den meisten von den Säuren, mit welchen die Baryterde solche Salze bildet. Diese sind ebenfalls in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich, ausgenommen die schwefelsaure Strontianerde, welche sich darin nicht auflöst; es wird daher in sauren Auflösungen die Gegenwart der Strontianerde durch verdünnte Schwefelsäure entdeckt. Um die schwefelsaure Strontianerde von der schwefelsauren

Ba-

Baryterde, mit welcher sie viele Aehnlichkeit hat, zu unterscheiden, zerlegt man sie durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt den beim Kochen ungelöst gebliebenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure; man verdünnt die saure Flüssigkeit durch Wasser, filtrirt sie, und setzt dann Kieselfluorwasserstoffsäure zu derselben, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die untersuchte Verbindung aus schwefelsaurer Strontianerde bestand. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung zur Trocknifs abdampfen, und den Rückstand mit Alkohol übergiefsen, um durch die carminrothe Färbung der Flamme sich noch sicherer von der Gegenwart der Strontianerde zu überzeugen.

Durch das Löthrohr läfst sich nur in einigen Strontianerdesalzen die Gegenwart der Strontianerde deutlich erkennen. Schwefelsaure Strontianerde in Krystallsplittern zwischen einer Zange mit Platinspitzen der Spitze der innern Löthrohrflamme ausgesetzt, färbt nach längerem Blasen die äufsere Flamme deutlich, aber nicht stark, carminroth; auch ist dies bei hellem Tageslicht weniger gut zu bemerken. Wird Chlorstrontium auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht auf dieselbe Weise erhitzt, so färbt sich in den ersten Augenblicken die ganze Löthrohrflamme stark carminroth; wenn aber das Salz geschmolzen ist, so ist keine Färbung der Flamme mehr zu bemerken, wodurch sich Chlorstrontium und Chlorlithium vor dem Löthrohr unterscheiden lassen. Ein Gehalt von Chlorbaryum im Chlorstrontium verhindert die carminrothe Färbung der Löthrohrflamme. — Die schwefelsaure Strontianerde schmilzt mit Flufsspath auf Kohle durch die Löthrohrflamme leicht zu einer Perle, welche beim Erkalten emailweifs wird.

Die Strontianerde unterscheidet sich in den Auflösungen ihrer Salze von den Auflösungen der alkalischen

Auflösungen von einfach und von doppelt chromsaurem Kali bringen in den Auflösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure, so wie Ueberchlorsäure, bewirken in Auflösungen von Kalkerdesalzen keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kali und Ammoniak, von einfach und zweifach kohlensaurem Kali, von kohlensaurem Ammoniak und von phosphorsaurem Natron, verhalten sich gegen die Auflösungen der Kalkerdesalze, wie gegen die der Baryterdesalze.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali bringt selbst in sehr verdünnten neutralen Kalkerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde hervor, der durch längeres Stehen, und vorzüglich durch Zusatz von Ammoniak, zur Sättigung der freien Säure, noch vergröfsert wird. In freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst sich dieser Niederschlag leicht auf; in Essigsäure, selbst in concentrirter, ist er nur wenig löslich. — Setzt man zu der Auflösung eines Baryterde- oder Strontianerdesalzes so viel einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach oxalsaurem Kali, dafs das Baryterde- oder Strontianerdesalz im Ueberschufs vorhanden bleibt, und läfst das Ganze so lange stehen, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, so wird in der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde hervorgebracht. Hierdurch kann ein auflösliches Baryterde- oder Strontianerdesalz von einem Kalkerdesalz unterschieden werden.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in neutralen Kalkerdesalzauflösungen keinen Niederschlag hervor. Sind diese sehr concentrirt, so bilden sich nach längerer Zeit Krystalle von bernsteinsaurer Kalkerde.

Eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von jod-

saurem Natron bringt nur in sehr concentrirten Kalkerdesalzauflösungen nach einiger Zeit einen krystallinischen Absatz von jodsaurer Kalkerde hervor; in verdünnteren Auflösungen entsteht keine Fällung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in den Auflösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt nur in sehr verdünnten Auflösungen der Kalkerdesalze keine Fällung; in mehr concentrirten nach einiger Zeit, und in sehr concentrirten sogleich, doch in beiden Fällen vermehrt sich der Niederschlag durch's Stehen. Er ist weifs und in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Er besteht aus einer Doppelverbindung von Kalium- und Calciumeisencyanür.

Durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanid wird in den Auflösungen der Kalkerdesalze kein Niederschlag hervorgebracht.

Die auflöslichen Salze der Kalkerde verhalten sich beim Glühen wie die auflöslichen Salze der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen derselben gleich.

Uebergiefst man die auflöslichen Kalkerdesalze mit Alkohol und zündet diesen an, so hat die Flamme desselben eine rothe Farbe, die einige Aehnlichkeit mit der hat, welche Strontianerdesalze der Alkoholflamme ertheilen. Man kann hierdurch daher Kalkerdesalze nicht von Strontianerdesalzen, wohl aber von Baryterdesalzen unterscheiden.

Die Kalkerde giebt mit denselben Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind, mit welchen Baryterde und Strontianerde solche Verbindungen bilden. Diese sind gleichfalls in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich; doch macht die schwefelsaure Kalkerde eine Ausnahme, da diese nur wenig löslich darin ist. In den sauren Auflösungen der Kalkerdesalze, die nicht zu stark verdünnt sind, kann die Gegenwart der

Kalkerde durch Schwefelsäure erkannt werden, da durch diese, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit, ein Niederschlag gebildet wird, und zwar am besten dann, wenn man die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, weil selbst im wasserhaltigen Weingeist die schwefelsaure Kalkerde nicht löslich ist. Um die gefällte schwefelsaure Kalkerde von der schwefelsauren Baryterde und Strontianerde zu unterscheiden, verfährt man auf folgende Weise: Man wäscht den Niederschlag gut aus, und kocht ihn dann mit vielem Wasser. Darauf filtrirt man, und theilt die filtrirte Auflösung in zwei Theile; zu dem einen Theile derselben setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und zu dem andern eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fällen ein weifser Niederschlag, und ist der erstere in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich, so ist die Base in dem schwefelsauren Salze Kalkerde.

Durch das Löthrohr läfst sich nur in einigen wenigen Kalkerdesalzen die Gegenwart der Kalkerde deutlich, und zwar auf eine ähnliche Weise wie die Strontianerde in den Strontianerdesalzen entdecken. Chlorcalcium verhält sich nämlich wie Chlorstrontium, wenn es auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht erhitzt wird, doch wird dadurch die Löthrohrflamme weniger stark carminroth gefärbt, als durch Chlorstrontium; ist das Salz geschmolzen, so läfst sich ebenfalls keine Färbung der Flamme mehr bemerken. Ein Gehalt von Chlorbaryum im Chlorcalcium verhindert die carminrothe Färbung der Flamme. Reine Kalkerde und kohlensaure Kalkerde leuchten sehr stark, wenn die Löthrohrflamme auf sie gerichtet wird. — Die schwefelsaure Kalkerde schmilzt mit Flufsspath auf Kohle durch die Löthrohrflamme zu einer Perle, welche durch die Abkühlung emailweifs wird.

Die Auflösungen der Kalkerdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze eben so wie die

Auflösungen der Baryterdesalze. Von der Baryterde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure und gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde, und von der Strontianerde durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde.

Wenn die Auflösung eines Kalkerdesalzes mit vielen organischen Substanzen gemengt, und dadurch ganz dunkel gefärbt ist, so versetzt man sie, um die Gegenwart der Kalkerde darin zu entdecken, mit einer Auflösung von dem im Handel vorkommenden zweifach oxalsauren Kali, und thut noch etwas Ammoniak hinzu; vorher mufs aber die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak, oder, wenn sie stark alkalisch ist, durch Chlorwasserstoffsäure neutral gemacht werden. Es wird dann oxalsaure Kalkerde gefällt, die oft stark gefärbt sein kann. Man läfst diese trocknen und glüht sie, wodurch sie in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird. Darauf löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und in dieser Auflösung kann man sich nun sicher von der Gegenwart der Kalkerde überzeugen. Ist Kalkerde oder ein Kalkerdesalz mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, so ist es am besten, die Masse mit Wasser zu behandeln, welches durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist. In der filtrirten Flüssigkeit findet man die Gegenwart der Kalkerde auf die eben angeführte Weise. — Wenn hingegen schwefelsaure Kalkerde mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt ist, die sich in reinem Wasser nicht auflösen lassen, so behandelt man die Masse auf ähnliche Weise, wie es S. 29. bei der schwefelsauren Baryterde unter denselben Umständen angegeben ist. Die geglühte Masse wird aber nicht erst mit Wasser ausgekocht, sondern unmittelbar mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, weil das entstandene Schwefelcalcium im Wasser sehr schwerlöslich ist.

8. Talkerde, $\dot{M}g$.

Im reinen Zustande ist die Talkerde ein weifses Pulver, welches sich in Wasser sehr wenig auflöst und unschmelzbar ist. Wird es auf rothes Lackmuspapier gelegt und befeuchtet, so bläut es dasselbe. Mit etwas Wasser gemengt, erhitzt es sich nicht.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt in den concentrirten Auflösungen der Talkerdesalze keinen Niederschlag.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der neutralen Talkerdesalze einen voluminösen flockigen Niederschlag von Talkerdehydrat hervor, der durch Verdünnung mit Wasser nicht verschwindet. Hat man vorher die Talkerdeauflösung mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak vermischt, und darauf Kali hinzugesetzt, so ist der Niederschlag weit unbedeutender. Eben so verschwindet der Niederschlag fast gröfstentheils, wenn man eine Talkerdeauflösung mit Kali versetzt, und dann eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzufügt. Wird darauf aber das Ganze gekocht, so entsteht der Niederschlag von Talkerdehydrat immer, wenn Kali im Ueberschufs vorhanden ist.

Ammoniak bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Talkerdehydrat hervor. Die Fällung ist nur unvollständig und verschwindet durch eine hinzugefügte Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder eines andern ammoniakalischen Salzes gänzlich. Setzt man zu einer neutralen Talkerdeauflösung eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt darauf Ammoniak hinzu, so entsteht kein Niederschlag, wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorwasserstoff-Ammoniaks nicht zu gering gewesen ist. Ist die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern

enthält sie eine freie Säure, so wird durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak ebenfalls keine Fällung bewirkt, wenn die Menge der freien Säure nicht zu gering gewesen ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde hervor, der vollständig verschwindet, wenn eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird. Es entsteht durch einfach kohlensaures Kali kein Niederschlag, wenn die Talkerdeauflösung vor dem Hinzufügen des kohlensauren Kali's mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak vermischt worden ist. Wird indessen in beiden Fällen die Auflösung gekocht, und ist die Menge des hinzugefügten kohlensauren Kali's nicht zu gering, so entsteht ein voluminöser Niederschlag. Enthält eine Auflösung eines Talkerdesalzes viel freie Säure, und ist die Auflösung nicht zu concentrirt, so entsteht durch kohlensaures Kali kein Niederschlag; durch Kochen wird dann jedoch eine Fällung von basisch kohlensaurer Talkerde erhalten.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt selbst in concentrirten neutralen Auflösungen von Talkerdesalzen keinen Niederschlag. Wird hingegen das Ganze gekocht, so entsteht unter Entwickelung von Kohlensäure ein Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Wird aber das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde, der verschwindet, wenn eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in concentrirten neutralen Talkerdeauflösungen einen Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde hervor; hinge-

gen in ziemlich verdünnten Auflösungen in der Kälte nicht. Wird aber dann das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde, der beim Erkalten nicht wieder verschwindet. Hat man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einer neutralen Talkerdeauflösung vermischt, und ist diese Mischung so verdünnt, dafs in der Kälte keine Fällung entsteht, so erhält man sogleich, wenn Ammoniak, oder auch kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird, einen Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Die Gegenwart, selbst von bedeutenden Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andern ammoniakalischen Salzen sind ganz ohne Einflufs auf diesen Niederschlag.

Auflösungen von Oxalsäure und zweifach oxalsaurem Kali bilden in neutralen Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Ist die Menge der hinzugesetzten Auflösung von Oxalsäure oder von oxalsaurem Salze nicht sehr bedeutend, so entsteht durch im Uebermaafs hinzugesetztes Ammoniak selbst dann ein Niederschlag von oxalsaurer Talkerde, wenn die Auflösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden ist. Hat man aber zu der Talkerdeauflösung eine grofse Menge einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach oxalsaurem Kali hinzugefügt, oder war die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthielt sie eine freie Säure, so bringt Ammoniak, im Uebermaafs hinzugefügt, selbst in sehr concentrirten Auflösungen, keine Trübung hervor, weil dann so viel von einem Ammoniaksalze entsteht, dafs durch dessen Gegenwart die Fällung der Talkerde verhindert wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor, wenn sie nicht aufserordentlich concentrirt sind. Entsteht in neutralen Talkerdeauflösungen durch dieses Reagens ein Niederschlag, so enthält das Schwefelwasserstoff-Ammoniak gewöhnlich sehr viel freies Ammoniak, durch welches ein Niederschlag von Talkerdehydrat gefällt wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in den Auflösungen der Talkerdesalze nach einiger Zeit einen starken weifsen Niederschlag von einer Doppelverbindung von Kalium- und Magnesiumeisencyanür.

Kaliumeisencyanidauflösung bringt keine Fällung in Talkerdesalzen hervor.

Von den in Wasser leicht auflöslichen Talkerdesalzen kann beim Zutritt der Luft, ohne eine Zersetzung zu erleiden, nur schwefelsaure Talkerde geglüht werden. — Die Auflösungen der neutralen Salze der Talkerde lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Talkerde bildet mit sehr vielen Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind, z. B. mit der Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure, Borsäure. Diese sind alle in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure löslich. Einige saure Salze derselben lösen sich, wenn sie geglüht worden sind, nur dann darin auf, wenn man sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt; von dieser Art ist z. B. die saure phosphorsaure Talkerde. Um in den sauren Auflösungen der Talkerdesalze die Gegenwart der Talkerde zu finden, mufs man diese mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kali, oft ziemlich lange, kochen; es wird dann die Talkerde als Hydrat gefällt, während sich die Säure, die mit ihr verbunden war, so wie die, welche zum Auflösen genommen wurde, mit dem Kali verbindet und in der Auflösung bleibt. Die gefällte und ausgesüfste Talkerde wird durch das Löthrohr geprüft, oder in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure, aufgelöst, um in dieser Auflösung als Talkerde erkannt zu werden.

Die Salze der Talkerde kann man noch dadurch erkennen, dafs man eine kleine Probe davon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs glüht, sie sodann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und wiederum stark durch die Löthrohrflamme erhitzt; es bekommt dann die Probe da, wo sie mit salpe-

tersaurem Kobaltoxyd befeuchtet worden ist, eine blafsrothe Farbe, was bei Körpern, die keine Talkerde enthalten, nicht der Fall ist. Reine Talkerde oder kohlensaure Talkerde giebt ebenfalls, wenn sie mit Wasser zu einem Brei gemengt, dieser auf Kohle ausgebreitet und geglüht worden ist, mit Kobaltauflösung eine rothe Farbe. — Die Gegenwart von Metalloxyden, Alkalien und Erden läfst die Reaction der Kobaltauflösung nicht zu; Kieselsäure hingegen verhindert dieselbe nicht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 73.)

Die Auflösungen der neutralen Salze der Talkerde unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze dadurch, dafs in ihnen durch Ammoniak und durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali weifse Niederschläge entstehen; von den Auflösungen der Baryterde-, Strontianerde- und Kalkerdesalze aber dadurch, dafs in diesen Ammoniak keinen Niederschlag hervorbringt.

Die sauren Auflösungen der Talkerde unterscheiden sich von denen der Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dadurch, dafs in ihnen, wenn sie mit Ammoniak übersättigt worden sind, durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron ein weifser Niederschlag entsteht; von den Auflösungen der Lithionsalze dadurch, dafs in ihnen durch einen Ueberschufs von Kali, vorzüglich wenn das Ganze gekocht wird, ein Niederschlag entsteht; von den Auflösungen der Baryterde- und Strontianerdesalze dadurch, dafs verdünnte Schwefelsäure in ihnen keinen Niederschlag hervorbringt, und von den Auflösungen der Kalkerdesalze durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Oxalsäure.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen kann oft die Fällung der Talkerde durch Alkalien aus ihren Auflösungen, wenigstens zum Theil verhindern; indessen auch bei Anwesenheit kleiner Mengen

von Talkerde und grofser Mengen von organischen Substanzen wird erstere aus den Auflösungen durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und einem Zusatze von Ammoniak gefällt.

9. Thonerde, $\dddot{A}l$.

Die Thonerde ist im reinen Zustande weifs, oft aber auch, wenn sie durch gelindes Trocknen des Hydrats erhalten worden ist, schwach gelblich und hornartig. Im Wasser ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich aber leicht auf, wenn sie nicht vorher geglüht worden ist. Durch's Glühen wird sie indessen schwerlöslich, und in manchen Säuren beinahe unlöslich. Am besten wird sie dann durch Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die mit sehr wenigem Wasser verdünnt worden ist, oder auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt worden ist, aufgelöst.

In den Auflösungen der Thonerdesalze wird durch keine freie Säure, auch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure, eine Fällung bewirkt.

Eine Auflösung von Kali bringt in den neutralen Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der sich aber vollkommen auflöst, wenn das Kali im Uebermaafs hinzugesetzt wird. In einer solchen Auflösung entsteht durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak ein Niederschlag von Thonerdehydrat.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der in überschüssig hinzugesetztem Ammoniak unlöslich ist. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak hindert die Entstehung dieses Niederschlages, so wie die der durch die folgenden Reagentien bewirkten Niederschläge, durchaus nicht, wodurch die Thonerdesalze nicht mit den Salzen der Talkerde verwechselt werden können.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze denselben voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat wie Ammoniak hervor; auch ist dieser ebenfalls unlöslich oder fast unlöslich im überschüssig hinzugesetzten Fällungsmittel. War die Auflösung concentrirt, so findet auch bei neutralen Thonerdeauflösungen ein Brausen statt, welches durch das entweichende Kohlensäuregas entsteht. War indessen der Ueberschufs des hinzugesetzten kohlensauren Kali's bedeutend, so kann wegen Bildung von zweifach kohlensaurem Kali kein Brausen bemerkt werden.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe, nur ist das Brausen vom entweichenden Kohlensäuregas noch stärker.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so. Die Fällung ist im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in neutralen Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde, der, wie die übrigen Niederschläge, in Säuren und in einer Auflösung von Kali auflöslich, und im Aeufsern dem Thonerdehydrat sehr ähnlich ist.

Auflösungen von Oxalsäure und neutralen oxalsauren Salzen bewirken in neutralen Thonerdeauflösungen keine Fällung.

Setzt man zu einer Auflösung von Thonerde Kali im reinen oder kohlensauren Zustande, und dann so viel Schwefelsäure, dafs diese etwas vorwaltet, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle von Alaun, wenn die Auflösung der Thonerde nicht zu sehr verdünnt war. Ist dies der Fall, so mufs sie vorher durch Abdampfen concentrirt werden, wenn sich in derselben, durch Zusatz von Kali und Schwefelsäure, Alaunkrystalle bilden sollen. — Auch Ammoniak bringt unter gleichen Umständen, wie Kali, Alaunkrystalle in Thonerdeauflösungen hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze sogleich keinen Niederschlag hervor. Nach einiger Zeit indessen bildet sich in ihnen eine starke, lange suspendirt bleibende Fällung.

Kaliumeisencyanidauflösung bewirkt keine Fällung in Thonerdeauflösungen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Thonerdeauflösungen einen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, während Schwefelwasserstoffgas frei wird und, bei sehr concentrirten Auflösungen, unter Brausen entweicht. Da dieser Niederschlag aus reinem Thonerdehydrat besteht, so ist er in einer Auflösung von Kali auflöslich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen Thonerdeauflösungen keine Fällung; auch in Auflösungen von Thonerde in Kali wird durch Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag gebildet.

Die neutralen auflöslichen Salze der Thonerde röthen blaues Lackmuspapier. Die in Wasser auflöslichen Thonerdesalze werden durch Glühen zersetzt.

Die Thonerde bildet mit sehr vielen Säuren Salze, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, wie z. B. mit der Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w. Im ungeglühten Zustande werden diese durch freie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so wie auch durch eine Auflösung von Kali, sehr leicht aufgelöst. Da die Auflösungen der phosphorsauren, arseniksauren u. s. w. Thonerde in Säuren und in einer Auflösung von Kali sich gegen Reagentien fast eben so verhalten, wie eine Auflösung von reiner Thonerde, so können jene Salze leicht mit reiner Thonerde verwechselt werden. Man mufs sie daher, um sie von letzterer zu unterscheiden, auf die Säuren prüfen, die mit der Thonerde verbunden sein können. Dies geschieht auf eine Weise, wie es weiter unten bei diesen wird gezeigt werden.

Durch das Löthrohr kann die Thonerde im reinen Zustande, und auch in den meisten ihrer Verbindungen, vorzüglich wenn diese nicht leicht schmelzbar sind, sehr gut erkannt werden. Wird nämlich eine kleine Probe davon durch die Flamme des Löthrohrs auf Kohle geglüht, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, so erhält sie, wenn man sie von Neuem stark erhitzt, eine schöne blaue Farbe, was bei Körpern, die keine Thonerde enthalten, nicht der Fall ist. Die schöne blaue Farbe erscheint nur beim Tageslicht rein blau, beim Kerzenlicht ist sie schmutzigviolett. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 74.)

Die Thonerdesalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von den alkalischen Salzen dadurch, dafs in ihnen durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht; von den im Wasser auflöslichen Salzen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde dadurch, dafs in den Auflösungen letzterer durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht, wohl aber durch Schwefelsäure, wenn wenigstens die Kalkerdeauflösung nicht zu sehr verdünnt ist, was bei den Thonerdeauflösungen nicht der Fall ist. Von den Auflösungen der Talkerde unterscheiden sich die der Thonerde durch das Verhalten gegen Auflösungen von Kali und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

In einer Auflösung von Thonerde, die viel organische Substanzen enthält, und zwar solche, die beim Erhitzen sich nicht unzersetzt verflüchtigen, sondern dadurch zerstört werden und eine grofse Menge Kohle hinterlassen, kann die Gegenwart der Thonerde durch die gewöhnlichen Reagentien oft gar nicht entdeckt werden, selbst wenn die Flüssigkeit fast gar nicht gefärbt ist. Ammoniak, so wie Auflösungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak, bewirken in solchen Auflösungen

gen keine Fällung der Thonerde, wenn man sie auch in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzusetzt; auch selbst durch Kali und Schwefelsäure werden in ihnen schwer Alaunkrystalle gebildet. Man kann daher in Auflösungen, die viele organische Substanzen enthalten, die Gegenwart der Thonerde oft nur dadurch finden, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand glüht, wodurch die organischen Substanzen zerstört werden. Nach dem Glühen digerirt man den Rückstand mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und prüft nun die filtrirte Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien auf Thonerde. — Ist Thonerde in festen oder breiartigen organischen Substanzen enthalten, so müssen diese ebenfalls durch's Glühen zerstört werden, worauf man die Gegenwart der Thonerde auf dieselbe Weise findet.

10. Beryllerde, G̈e.

Die Beryllerde ist in ihrem reinen Zustande weifs und in Wasser unlöslich; in Säuren löst sie sich auf, doch weniger gut, wenn sie geglüht worden ist.

Durch freie Säuren wird in Beryllerdeauflösungen keine Fällung bewirkt, auch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in denselben, wie in den Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in einem Uebermaafse von *Kali* vollständig auflöslich ist. Durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak wird in einer solchen Auflösung ein Niederschlag von Beryllerdehydrat hervorgebracht.

Ammoniak fällt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in überschüssig hinzugesetztem Ammoniak unlöslich ist. Durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak wird die

Entstehung dieses Niederschlages, so wie die der durch die folgenden Reagentien bewirkten, nicht gehindert.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Beryllerde, der sich in einem grofsen Uebermaafse des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie das kohlensaure Kali, nur löst sich die gefällte kohlensaure Beryllerde leichter im kohlensauren Ammoniak als im kohlensauren Kali auf. Durch Kochen der Auflösung wird die kohlensaure Beryllerde aus derselben gefällt.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Beryllerde.

Auflösungen von Oxalsäure und von oxalsauren Salzen bringen in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Wenn man Kali zu einer Beryllerdeauflösung setzt und sie mit Schwefelsäure etwas übersättigt, so entstehen in derselben keine Krystalle von Alaun.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Beryllerdeauflösungen sogleich keinen Niederschlag; nach einiger Zeit indessen gerinnt die Auflösung zu einer Gallerte, welche bei dem geringsten Eisengehalte der Beryllerde blau erscheint.

Kaliumeisencyanidauflösung bringt keinen Niederschlag in Beryllerdeauflösungen hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Beryllerdeauflösungen einen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in einer Auflösung von Kali auflöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Das Lackmuspapier wird von den neutralen Beryllerdeauflösungen geröthet.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Beryllerde werden durch Glühen zersetzt.

Die Beryllerde bildet mit sehr vielen Säuren Verbindungen, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind: diese sind oft, wie die entsprechenden Thonerdesalze, schwer von reiner Beryllerde zu unterscheiden.

Die Beryllerde und die meisten ihrer Verbindungen werden durch die Flamme des Löthrohrs, wenn man sie vorher mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet hat, nicht blau, sondern dunkelgrau oder schwarz gefärbt.

Die Auflösungen der Beryllerde unterscheiden sich von den Auflösungen der alkalischen Salze, so wie von denen der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, eben so, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterscheiden. Von diesen unterscheiden sich die Beryllerdeauflösungen durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von kohlensauren Alkalien, besonders gegen die von kohlensaurem Ammoniak, ferner durch ihr Verhalten gegen Kali und Schwefelsäure, so wie (im festen Zustande) vor dem Löthrohr durch ihr Verhalten gegen salpetersaure Kobaltauflösung.

Enthält eine Auflösung der Beryllerde viele nicht flüchtige organische Substanzen, so kann in denselben die Gegenwart der Beryllerde durch die gewöhnlichen Reagentien oft eben so wenig erkannt werden, wie in demselben Fall die der Thonerde. Man mufs dann ebenfalls die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen, den Rückstand nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um in der Auflösung in dieser Säure die Gegenwart der Beryllerde zu finden.

Digitized by Google

11. Thorerde, Th.

Wegen der grofsen Seltenheit der Thorerde habe ich nicht Gelegenheit gehabt, sie durch eigne Anschauung kennen zu lernen, und das Verhalten derselben gegen Reagentien zu prüfen. Das, was hierüber gesagt worden ist, ist aus der Abhandlung von Berzelius, über die Thorerde (Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XVI. S. 385.), entnommen worden.

Die Thorerde ist in ihrem reinen Zustande farbenlos, und nach dem Glühen in keiner andern Säure, als nur in concentrirter Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, und auch nur durch Erhitzung, löslich. Selbst wenn die Thorerde mit reinen oder mit kohlensauren Alkalien bis zum Glühen erhitzt worden ist, wird sie durch diese Behandlung nicht in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich, wie das doch sonst bei fast allen andern Oxyden der Fall ist, die nach dem Glühen in Säuren unauflöslich sind; die Säuren ziehen aus ihr nur die fremden Stoffe aus, mit denen sie verunreinigt sein kann, und welche aus der ohne Alkali geglühten Erde durch Säuren nicht ausgezogen werden können. — Das Hydrat der Thorerde dagegen löst sich im feuchten Zustande sehr leicht in Säuren auf, nach dem Trocknen hingegen schwerer und langsam.

Eine Auflösung von Kali bringt in Thorerdeauflösungen einen gelatinösen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor, der aber leicht zusammensinkt und in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und Ammoniak fällen in Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von basisch kohlensaurer Thorerde, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung geschieht ziemlich leicht, wenn die Auflösung des Fällungsmittels concentrirt ist, hingegen schwer, wenn man dieselbe zu sehr verdünnt hat.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Thorerdeauflösungen einen weifsen, flockigen Niederschlag von phosphorsaurer Thorerde, der in einem Ueberschufs von Phosphorsäure unlöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Thorerdeauflösungen einen weifsen, schweren, in einem Ueberschufs von Oxalsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurer Thorerde hervor, der in andern freien und verdünnten Säuren nur höchst unbedeutend löslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali trübt die Thorerdeauflösungen zwar langsam, fällt aber daraus die Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ganz heraus, wenn die Auflösung des schwefelsauren Kali's concentrirt war und im Ueberschufs vorhanden ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in einer neutralen Thorerdeauflösung einen weifsen, schweren Niederschlag von Thoriumeisencyanür hervor, der in Säuren löslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt in Thorerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in Thorerdeauflösungen keine Fällung.

Die im Wasser auflöslichen Salze der Thorerde werden durch's Glühen zersetzt. — Die Auflösungen mancher derselben werden beim Kochen gefällt, wie z. B. die des schwefelsauren Salzes; doch tritt diese Reaction nicht ein, wenn Basen zugegen sind, mit denen die Thorerde Doppelsalze bildet.

Die Thorerdeauflösungen unterscheiden sich von denen der Alkalien, so wie von denen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, dadurch, dafs aus ihnen die Erde

Digitized by Google

durch Ammoniak gefällt wird, von denen der Talkerde durch deren Verhalten gegen Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak, und von denen der Thonerde und Beryllerde dadurch, dafs durch eine Auflösung von Kali in Thorerdeauflösungen ein Niederschlag hervorgebracht wird, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

12. Yttererde, Ẏ.

In ihrem reinen Zustande ist die Yttererde als Hydrat weifs und wird beim Glühen schmutzig-gelblich. In Säuren löst sie sich leicht auf.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Yttererde einen weifsen voluminösen Niederschlag von Yttererdehydrat hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Yttererdeauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, der sich in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels etwas auflöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Yttererdeauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, der sich in einem sehr grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so; es gehört indessen eine weit gröfsere Menge von diesem Reagens zur Auflösung der Yttererde, als zur Auflösung der Beryllerde nöthig ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in den Auflösungen der neutralen Yttererdesalze einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Yttererde, der in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, und aus dieser Auflösung durch's Kochen wieder gefällt wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in etwas sauren Auflösungen der Yttererde einen voluminösen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Yttererde hervor, der in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali giebt in Yttererdeauflösungen nach längerer Zeit einen Niederschlag von schwerlöslicher schwefelsaurer Kali-Yttererde, der aber durch vieles hinzugesetztes Wasser vollständig, aber sehr langsam aufgelöst wird, auch wenn dasselbe schwefelsaures Kali aufgelöst enthält.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Yttererdeauflösungen einen weifsen Niederschlag von Yttriumeisencyanür hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Yttererdeauflösungen keine Fällung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Yttererdeauflösungen einen Niederschlag von Yttererdehydrat.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Yttererdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Die Auflösungen der neutralen Yttererdesalze röthen das Lackmuspapier.

Durch Glühen werden die in Wasser auflöslichen Salze der Yttererde zersetzt.

Die Salze der Yttererde, welche in Wasser unlöslich sind, lassen sich oft von Yttererde etwas schwierig unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Yttererde wie die Beryllerde, mit welcher sie sich in dieser Hinsicht gleich verhält, nicht gut von ähnlichen Erden unterschieden werden.

Die Auflösungen der Yttererde unterscheiden sich von den Auflösungen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie die Auflösungen der

Thonerde von denselben. Von diesen und von den Beryllerdeauflösungen unterscheiden sich die Yttererdeauflösungen dadurch, dafs in ihnen durch eine Auflösung von Kali ein Niederschlag hervorgebracht wird, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist, und von den Auflösungen der Thorerde dadurch, dafs letztere mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz geben, das in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung der Yttererde aus ihren Auflösungen durch Alkalien.

13. Ceroxyde.

a. Ceroxydul, $\dot{C}e$.

In seinem reinen Zustande ist das Ceroxydul als Hydrat weifs, wird aber an der Luft durch Oxydation gelblich. Durch's Glühen beim Zutritt der Luft wird es ziegelroth, indem es sich zu Ceroxyd oxydirt. In Säuren löst sich das Ceroxydul leicht auf; von Chlorwasserstoffsäure wird es in der Wärme fast immer unter einer schwachen Entwickelung von Chlor aufgelöst, doch ist dies nicht eine Eigenschaft des Ceroxyduls, sondern eine des Ceroxyds, welches immer im Ceroxydul enthalten ist, weil dieses sich im feuchten Zustande leicht an der Luft oxydirt.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen des Ceroxyduls einen weifsen voluminösen Niederschlag von Ceroxydulhydrat hervor, der in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Ceroxydulauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Ceroxydul, der sehr wenig in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in den neutralen Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Ceroxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in sauren Ceroxydulauflösungen, wenn diese nicht zu viel freie Säure enthalten, sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydul hervor, der in einem grofsen Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt in nicht zu verdünnten Ceroxydulauflösungen, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit, einen krystallinischen Niederschlag von schwefelsaurem Kali-Ceroxydul, der sehr schwer in Wasser auflöslich, und unauflöslich in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Ceriumeisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt keinen Niederschlag in Ceroxydulauflösungen hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Ceroxydulhydrat. Durch geringe Beimengungen von Eisen oder Kobalt wird der Niederschlag schwarz.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in Ceroxydulauflösungen keine Fällung bewirkt.

Die neutralen Ceroxydulauflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser auflöslichen Salze des Ceroxyduls werden durch Glühen zersetzt, ausgenommen das Doppelsalz aus schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali.

Es ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, in den Verbindungen des Ceroxyduls, die in Wasser unlöslich

sind, die Gegenwart des Ceroxyduls zu finden. Am besten ist es, eine solche Verbindung in einer Säure aufzulösen, und, durch eine hineingelegte Kruste von Krystallen von schwefelsaurem Kali, das in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unlösliche Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali zu bilden.

Durch die Löthrohrflamme wird das Ceroxydul in Oxyd verwandelt. In Borax und Phosphorsalz löst sich dies in der äufsern Flamme zu einer rothen Perle auf, deren Farbe beim Erkalten abnimmt, so dafs sie oft ganz verschwindet. In der innern Flamme verliert sich die Farbe ganz. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 88.)

Die Auflösungen des Ceroxyduls unterscheiden sich von denen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie sich die der Thonerde von denselben unterscheiden. Von der Thonerde und Beryllerde unterscheidet sich das Ceroxydul durch seine Unauflöslichkeit in einem Uebermaafs von Kali; von der Thorerde nur dadurch, dafs diese durch's Glühen nicht die ziegelrothe Farbe des Ceroxyds annimmt, und dafs sie vor dem Löthrohr weder mit Borax noch mit Phosphorsalz eine gefärbte Perle, weder vor noch nach dem Erkalten, giebt, wenn nämlich diese Erde zuvor vollständig vom Eisenoxyd befreit worden ist; und endlich von der Yttererde auf die nämliche Art, und noch durch das Verhalten der Auflösungen gegen eine Auflösung von schwefelsaurem Kali.

In einer Auflösung von Ceroxydul, die nicht flüchtige organische Substanzen enthält, wird durch Alkalien das Ceroxydul nicht gefällt.

---

b. Ceroxyd, $\dddot{C}e$.

Das Ceroxyd ist ziegelroth und pulverförmig. In

der Wärme löst es sich in Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Chlorgas, auf; die Auflösung enthält dann Cerchlorür, und verhält sich daher gegen die Reagentien eben so wie die Auflösungen des Ceroxyduls. Auch wenn das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure durch Kochen aufgelöst wird, verhält sich diese Auflösung gegen Reagentien, wie die des Ceroxyduls; jedoch haben dann die weifsen Niederschläge des Ceroxyduls manchmal einen Stich in's Gelbliche, was von einem Gehalt an *Oxyd* herrührt.

---

14. Zirconerde, $\dddot{Z}r$.

Das Hydrat der Zirconerde bildet, wie das der Thonerde, eine schwach-gelbliche, hornartige Masse, die sich im feuchten Zustande in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, sehr leicht auflöst, besonders wenn man sie damit erwärmt. Getrocknet löst sie sich schwerer in Säuren auf. Wird sie geglüht, so entsteht beim anfangenden Glühen eine Feuererscheinung, und nach dem Glühen des Hydrats ist die Zirconerde weifs; sie löst sich dann in den meisten Säuren nicht auf, doch wird sie nach längerem Sieden mit Schwefelsäure in kochendem Wasser wieder auflöslich. Sie ist unschmelzbar und sehr hart.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Zirconerdesalze, wie in Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat hervor, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Zirconerde, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem

Kali verhält sich eben so; doch löst sie etwas n von der Zirconerde auf.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammon verhält sich eben so, doch löst ein Ueberschufs des ben den Niederschlag ebenfalls etwas leichter auf, als Auflösung des neutralen kohlensauren Kali's.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natr bringt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen N derschlag von phosphorsaurer Zirconerde hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in Zirc erdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von ox saurer Zirconerde, der nur in einem grofsen Ueberschu von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaure Kali bringt in Zirconerdeauflösungen nach kurzer Ze einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Kali-Zi conerde hervor, der sich in vieler Chlorwasserstoffsäu auflöst. Der Niederschlag ist, wenn er in der Wärm gefällt worden ist, in Wasser und auch in Säuren fa unlöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür veru sacht in Zirconerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bring in Zirconerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat. Eine höchst geringe Verunreinigung von Eisenoxyd in der Zirconerde färbt diesen Niederschlag grau oder schwarz.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in Zirconerdeauflösungen kein Niederschlag hervorgebracht.

Die neutralen Zirconerdeauflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Zirconerde werden durch's Glühen zersetzt.

Digitized by Google

Die Verbindungen der Zirconerde mit Säuren, die in Wasser unlöslich sind, lassen sich in manchen Fällen von der reinen Zirconerde schwer unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Zirconerde von ähnlichen Substanzen nicht füglich unterschieden werden. Sie leuchtet in der Löthrohrflamme mit einem stark blendenden Glanze.

Die Auflösungen der Zirconerde unterscheiden sich von den Auflösungen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterscheiden; von der Thonerde und Beryllerde unterscheidet sich die Zirconerde durch ihre Unauflöslichkeit in einem Ueberschusse von Kali; von der Thorerde und von der Yttererde dadurch, dafs die Auflösung der Zirconerde, wenn sie in der Wärme mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt worden ist, einen Niederschlag bildet, der in Wasser und selbst in Säuren fast unlöslich ist, während die Auflösungen der Thorerde und Yttererde damit Fällungen geben, die durch vieles Wasser gelöst werden können: von der Yttererde kann die Zirconerde auch noch dadurch unterschieden werden, dafs sie nach dem Glühen in Säuren, die Schwefelsäure ausgenommen, unauflöslich ist, während sich die Yttererde nach dem Glühen ziemlich leicht in Chlorwasserstoffsäure auflöst; von dem Ceroxydul endlich dadurch, dafs die Zirconerde nicht durch's Glühen die ziegelrothe Farbe des Ceroxyds annimmt, und dafs sie vor dem Löthrohre weder mit Borax noch mit Phosphorsalz eine gefärbte Perle, weder vor noch nach dem Erkalten, giebt, wenn die Zirconerde vorher vollständig vom Eisen befreit worden ist.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung der Zirconerde aus deren Auflösungen durch Alkalien.

15. Manganoxyde.

a. Manganoxydul, $\dot{M}n$.

Im reinen Zustande kommt es nur selten bei analytischen Untersuchungen vor; es ist dann pulverförmig und von graugrüner Farbe. An der Luft oxydirt es sich allmählig, wenn es bei nicht zu hoher Temperatur erhalten worden ist, und bräunt sich dann; was nicht der Fall ist, wenn bei seiner Bereitung starke Hitze angewandt wurde. Wenn es frei von Manganoxyd ist, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure auf, ohne beim Erhitzen einen Geruch von Chlor zu entwickeln. — Das Hydrat des Oxyduls ist weifs, oxydirt sich aber an der Luft sehr bald zu Oxydhydrat und wird dadurch braun. Die Salze des Oxyduls sind weifs, gewöhnlich haben sie indessen einen schwachen Stich in's Röthliche. In den Salzen, und selbst auch in den Auflösungen derselben, oxydirt sich das Manganoxydul durch den Zutritt der atmosphärischen Luft nicht zu Oxyd.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Manganoxydulsalze einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der beim Zutritt der Luft sehr bald durch Oxydation gelblich wird, sich bräunt und endlich schwarzbraun färbt, was vorzüglich da geschieht, wo er mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist. Setzt man zu der Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und dann eine Auflösung von Kali, so entsteht ebenfalls ein weifser, aber nicht so reichlicher Niederschlag, der sich beim Zutritt der Luft nicht so leicht bräunt.

Ammoniak bringt in den neutralen Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der sich beim Zutritt der Luft sehr bald stark bräunt, und endlich da, wo er mit der Luft in Berührung ist, schwarzbraun wird. Hat man zu der Manganoxydulauflösung vorher viel von einer Auflösung von

Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so wird durch Ammoniak kein Niederschlag bewirkt; eben so löst auch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak den Niederschlag auf, der durch Ammoniak in Manganoxydulauflösungen hervorgebracht worden ist. Eine solche klare Auflösung wird aber beim Zutritt der Luft braun, und setzt unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd ab. Dies geschieht zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und hier setzt sich das ausgeschiedene Oxyd an die Wände des Gefäfses fest an. — Hat man in einer Manganoxydulauflösung durch Ammoniak einen Niederschlag hervorgebracht, und das Ganze längere Zeit der Luft ausgesetzt stehen gelassen, bis dafs der Niederschlag braun geworden ist, so wird durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak nur das noch nicht höher oxydirte Oxydul aufgelöst, während das gebildete schwarzbraune Oxyd unaufgelöst zurückbleibt.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali verursacht in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der beim Zutritt der Luft seine Farbe nicht verändert und in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak nur wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser erst nach längerer Zeit. Enthält eine Manganoxydulauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so erfolgt durch zweifach kohlensaures Kali sogleich kein Niederschlag, wohl aber nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der beim Zutritt der Luft unverändert bleibt. Eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak löst nicht viel davon auf.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron

bildet in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul, der sich beim Zutritt der Luft nicht verändert.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in concentrirten neutralen Manganoxydulauflösungen nach einiger Zeit einen weifsen krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor, der sich in freier Oxalsäure nicht auflöst. Selbst in concentrirter schwefelsaurer Manganoxydulauflösung entsteht durch eine Auflösung von Oxalsäure krystallinisches oxalsaures Manganoxydul. In verdünnten Manganoxydulauflösungen bilden sich diese Krystalle von oxalsaurem Manganoxydul aber nicht; auch werden sie durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. — Die Auflösungen der oxalsauren Salze bringen in Auflösungen von Manganoxydul denselben krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor. Hat man zu einer verdünnten Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Oxalsäure oder von einem oxalsauren Salze gesetzt und dadurch keinen Niederschlag erhalten, so entsteht dieser doch beim Zusatz von Ammoniak. Enthält indessen die Manganoxydulauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder ist sie sauer, oder ist die hinzugesetzte Menge der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes beträchtlich, so wird durch Ammoniak kein Niederschlag hervorgebracht; beim Zutritt der Luft indessen wird dann unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in neutralen Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der einen Stich in's Röthliche hat und in freien Säuren auflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Manganoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Manganeisencyanid hervor, der sich in freien Säuren nicht auflöst.

Galläpfelaufgufs bringt in neutralen Manganoxydulauflösungen keine Fällung hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Manganoxydulauflösungen einen gelblich-fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan. Man mufs die Farbe des Niederschlags bei kleinen Mengen erst beurtheilen, wenn er sich vollständig abgesetzt hat, weil die Farbe nicht rein erscheint, wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt ist, die vom überschüssig hinzugesetzten Reagens gelblich gefärbt wird, besonders wenn das Reagens durch viel aufgelösten Schwefel selbst stark gelb gefärbt ist. Der Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermaafs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Kommt der fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan mit der Luft in Berührung, z. B. wenn man ihn auf einem Filtrum sammelt, so oxydirt er sich bald auf der Oberfläche und wird nach kurzer Zeit braunschwarz. — Sehr geringe Spuren von Eisen im Manganoxydulsalz bewirken, dafs der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak grau und selbst schwarz gefärbt erscheint.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in neutralen Manganoxydulauflösungen kein Niederschlag von Schwefelmangan hervorgebracht, wenn die darin enthaltene Säure nicht zu den sehr schwachen gehört. Nach hinzugesetztem Schwefelwasserstoffwasser entsteht aber ein blasser, fleischrother Niederschlag von Schwefelmangan, sobald Ammoniak hinzugefügt wird.

Von den in Wasser leicht auflöslichen Manganoxydulsalzen, welche keine organische Säuren enthalten, kann ohne Zersetzung beim Zutritt der Luft nur das schwefelsaure Manganoxydul geglüht werden. Doch auch dieses löst sich nach zu starkem Glühen nicht mehr ganz vollständig in Wasser auf.

Die Auflösungen der neutralen Manganoxydulsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, werden durch freie Säuren, z. B. durch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst. In diesen Auflösungen erkennt man die Gegenwart des Manganoxyduls, wenn man die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt hat, vorzüglich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch der charakteristische gelblich-fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan gefällt wird. Durch das Ammoniak wird das in Wasser unlösliche Manganoxydulsalz gewöhnlich mit seiner ihm eigenthümlichen weifsen Farbe gefällt, die aber beim Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak fleischroth wird. Wenn das Manganoxydul mit einer Säure verbunden ist, welche durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetall gefällt wird, z. B. mit Arseniksäure, so mufs ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt werden, in welchem diese als Schwefelmetall sich auflöst, während das Schwefelmangan ungelöst bleibt.

Die Salze des Manganoxyduls zeichnen sich durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr sehr aus. Vom Borax und Phosphorsalz werden sie, auf der Kohle in der äufsern Flamme des Löthrohrs behandelt, mit amethystrother Farbe aufgelöst, welche Farbe vollständig durch's Blasen in der innern Flamme verschwindet, und in der äufsern wieder erscheint. Die kleinste Menge eines Manganoxydulsalzes wird durch das Löthrohr auf die Weise entdeckt, dafs man es mit Soda auf Platinblech schmilzt. Die geschmolzene Masse wird dadurch grün. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 89.)

Durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak zeichnen sich die Auflösungen der Manganoxydulsalze so aus, dafs sie nicht mit den Auflösungen alkalischer und erdiger Salze verwechselt werden können.

Nicht flüchtige **organische Substanzen**, z. B. Weinsteinsäure, können die Fällung des Manganoxyduls aus seiner Auflösung verhindern. Wenn eine Manganoxydulauflösung viele organische Substanzen enthält, so fällt man das Oxydul am besten durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und prüft den erhaltenen Niederschlag von Schwefelmangan vor dem Löthrohr. Ist Manganoxydul in einer festen oder breiartigen organischen Substanz enthalten, so braucht man nur etwas davon auf Platinblech durch die Flamme des Löthrohrs einzuäschern, und den Rückstand mit Soda auf Platinblech zu schmelzen.

---

b. **Manganoxyd**, $\dddot{\overline{Mn}}$.

Das Manganoxyd hat in seinem reinen Zustande eine schwarze, oder bei sehr feiner Vertheilung eine braune Farbe; das nicht zu feine Pulver desselben ist schwarz. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die selbst in der Kälte nach Chlor riecht, weil das Chlorid fortwährend eine Neigung hat, sich in Chlorür zu verwandeln. Wenn das Oxyd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, geschieht die Bildung des Chlorürs schnell. Die Flüssigkeit verliert dann die dunkle Farbe, während sich ein starker Geruch nach Chlor entwickelt. Die gekochte Auflösung verhält sich nun gegen die Reagentien, wie eine Auflösung von Manganoxydul. Digerirt man das Oxyd mit Schwefelsäure, die etwas verdünnt ist, so löst es sich darin zu einer violetten Flüssigkeit auf, die durch Kochen unter Sauerstoffgasentwickelung nicht so schnell, wie die chlorwasserstoffsaure Auflösung, zersetzt wird. Die Zersetzung geschieht aber leicht, wenn man die Auflösung erhitzt und nicht flüchtige organische Substanzen hinzufügt, wie z. B. Zucker. In Salpetersäure löst sich das Manganoxyd sehr wenig auf. Die Auflösung geschieht indessen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, sehr schnell, wenn man Zucker oder andere organi-

sche Substanzen hinzufügt. Sie ist farblos und enthält Manganoxydul.

Das Hydrat des Oxyds, das in der Natur vorkommt, ist dem Superoxyde ähnlich, und kann im Handel mit demselben verwechselt werden, da es im krystallinischen Zustande eine schwarze Farbe, wie das Superoxyd, hat, und nur bei feiner Vertheilung braun erscheint, wie das aus Auflösungen gefällte Manganoxydhydrat. Es unterscheidet sich jedoch vom Superoxyd dadurch, daſs es auf unglasirtem Porcellan einen braunen Strich giebt, während der des Superoxyds schwarz ist; ferner unterscheidet es sich auch noch dadurch vom Superoxyd, daſs beim Erhitzen in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, Wasserdämpfe entweichen.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Manganoxyd und dessen Verbindungen, wie das Manganoxydul und die Manganoxydulsalze.

Eine Auflösung von Kali bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat hervor. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak hindert die Entstehung des Niederschlages weder bei diesem Reagens, noch bei den folgenden.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen braunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der chlorwasserstoffsauren Manganoxydauflösung, wenn man diese so genau wie möglich durch Ammoniak neutralisirt hat einen braunen Niederschlag von phos-

phorsaurem Manganoxyd hervor; dieser st von hellerer Farbe und noch weit voluminöser als die Niederschläge, welche durch die eben vorher angeführten Reagentien erhalten werden.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keinen Niederschlag in der Manganoxydauflösung, doch entfärbt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen graugrünlichen Niederschlag in der Manganoxydauflösung hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in derselben einen braunen Niederschlag wie in Manganoxydulauflösungen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in einer Manganoxydauflösung, die mit Ammoniak gesättigt ist, denselben fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan, wie in Manganoxydulauflösungen. Hat man die Manganoxydauflösung mit Ammoniak übersättigt, und dadurch das Oxyd als einen dunkelbraunen Niederschlag gefällt, so färbt sich dieser beim Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak fleischroth und verwandelt sich in Schwefelmangan.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, entsteht in Manganoxydauflösungen ein milchicht weifser Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel, während zugleich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt wird.

Eine Verbindung von Manganoxydul mit Manganoxyd ($\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}+\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$) bildet sich, wenn kohlensaures Manganoxydul, Manganoxyd, oder Mangansuperoxyd beim Zutritt der Luft sehr stark geglüht werden; auch kommt sie in der Natur vor. Sie ist von rothbrauner Farbe. An der Luft verändert sie sich nicht; durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Mangan-

oxydul, das sich in der Säure auflöst, und in das Hydrat des Superoxyds zerlegt, das ungelöst bleibt.

---

c. Mangansuperoxyd, $\ddot{M}n$.

Das Superoxyd des Mangans ist schwarz, und die Krystalle desselben geben auf unglasirtem Porcellan einen rein schwarzen Strich. Beim Glühen wird das Mangansuperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoffgas braun und verwandelt sich in Manganoxyd-Oxydul, doch ist dazu eine ziemlich starke Hitze erforderlich, wenn der Versuch nicht beim Zutritt der Luft geschieht. Wenn das Superoxyd rein ist, so giebt es beim Erhitzen in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, kein Wasser; zeigt sich dies, so enthielt das Superoxyd Manganoxydhydrat, was sehr häufig der Fall ist. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mangansuperoxyd in der Kälte, unter Entwickelung von Chlorgas, zu einer braunen Flüssigkeit auf, die Manganchlorid enthält; durch's Kochen verwandelt sich diese in Chlorür. Schneller geschieht diese Umwandlung durch einen Zusatz von einigen, besonders nicht flüchtigen organischen Substanzen, wie z. B. durch Zucker u. s. w.; doch wird, wenn von letzterem zu viel hinzugesetzt worden, die Auflösung braun gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich beim Kochen unter Entwikkelung von Sauerstoffgas zu einer violetten Flüssigkeit auf, die Manganoxyd enthält. Verdünnte Schwefelsäure, so wie Salpetersäure, lösen selbst durch's Kochen sehr wenig vom Mangansuperoxyd auf. Ein Zusatz von Zukker oder andern organischen Substanzen befördert die Auflösung, unter Entwickelung von Kohlensäuregas ungemein, doch wird bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Substanzen die Auflösung oft braun gefärbt. Sie enthält Manganoxydul. Organische Säuren, wie z. B. Weinsteinsäure, lösen das Superoxyd, unter Entwickelung von Kohlensäure, auf; die Auflösung enthält Oxydul.

16. Zinkoxyd, $\dot{Z}n$.

Im reinen Zustande ist das Zinkoxyd weifs; beim Erhitzen färbt es sich citronengelb, doch wird es beim Erkalten wiederum weifs. Bisweilen hat indessen auch nach dem Erkalten das reine Zinkoxyd eine blafsgelbe Farbe, besonders wenn es sehr stark geglüht worden ist; in vielen Fällen hingegen rührt die gelbliche Farbe von einem Gehalte an Eisenoxyd her. — Es ist in der Hitze *nicht flüchtig*, und löst sich, auch nach starkem Glühen, in Säuren leicht auf. Die Salze des Zinkoxyds sind vollkommen farblos.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Zinkoxydsalze einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Zinkoxydhydrat hervor, der durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels aufgelöst wird.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd, der durch keinen Ueberschufs des angewandten Fällungsmittels verschwindet; in einer Auflösung von Kali und Ammoniak löst er sich hingegen auf. Enthält die Auflösung sehr viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, so entsteht durch die Auflösung von kohlensaurem Kali in der Kälte keine Fällung; nach längerem Kochen bildet sich aber ein Niederschlag, weil das Ammoniaksalz in der Wärme leichter zersetzt wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt, unter Entwickelung von Kohlensäure, einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Nie-

derschlag von phosphorsaurem Zinkoxyd, der sich in Säuren, so wie auch in Kali und Ammoniak, auflöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinkoxyd, der durch's Stehen beträchtlicher wird. In sehr verdünnten Auflösungen entsteht zwar durch dieses Reagens sogleich kein Niederschlag, doch wird nach einiger Zeit eine Trübung sichtbar. Auch durch eine Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali entsteht ein Niederschlag. Der durch Oxalsäure in Zinkoxydauflösungen bewirkte Niederschlag ist in Kali und Ammoniak, so wie in Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren, auflöslich. Die Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak hindert die Entstehung dieses Niederschlages nicht beträchtlich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag in Zinkoxydauflösungen hervor, der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst. Ist die Auflösung sauer, so erscheint der Niederschlag durch Zersetzung des Ueberschusses vom Reagens oft bläulich, und durch's Erhitzen wird er oft stark blau gefärbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag, der in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Galläpfelaufgufs bringt in neutralen Zinkoxydauflösungen keine Fällung hervor. — Enthält die Auflösung Spuren von Eisenoxyd, so entsteht sogleich durch Galläpfelaufgufs eine blauschwarze Trübung. Enthält sie Spuren von Eisenoxydul, wie dies bei krystallisirten Zinkoxydsalzen oft der Fall ist, so entsteht durch Galläpfelaufgufs sogleich keine Fällung; nach kurzer Zeit bildet sich indessen durch den Einflufs der Luft eine blauschwarze Trübung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, der in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie in Auflösungen von rei-

nen und kohlensauren Alkalien, unlöslich ist. Enthielt die Auflösung auch nur eine Spur von Eisenoxyd, oder von Eisenoxydul, so ist die Farbe des Niederschlages graulich, und bei etwas gröfseren Mengen von Eisen schwarz.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink; doch wird durch das Reagens nicht die ganze Menge des Zinkoxyds als Schwefelzink abgeschieden. In sauren Zinkoxydauflösungen entsteht dadurch keine Fällung, besonders wenn die angewandte Säure nicht zu den schwachen gehört.

Alle in Wasser auflösliche Zinkoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch's Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr in Wasser auf; das schwefelsaure Zinkoxyd wird indessen, selbst durch sehr starkes Glühen, nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Zinkoxyds sind in freien Säuren, z. B. in verdünnter Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure, löslich. Sättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak oder Kali, so wird dadurch die unlösliche Zinkoxydverbindung zwar gefällt, doch löst sie sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels gewöhnlich gänzlich wieder auf. In einer solchen alkalischen Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die ganze Menge des Zinkoxyds als weifses Schwefelzink gefällt. Hierdurch kann man sich am sichersten von der Gegenwart des Zinkoxyds in den in Wasser unlöslichen Zinkoxydverbindungen überzeugen, denn ein weifser Niederschlag, der aus einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird, kann nur aus Schwefelzink bestehen.

Durch das Löthrohr lassen sich die Salze des Zinkoxyds besonders dadurch gut entdecken, dafs sie, auf

Kohle, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, die Kohle mit einem weifsen Rauche von Zinkoxyd beschlagen. Werden sie mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, so geben sie eine schöne grüne Farbe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 91.)

Die Zinkoxydsalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von denen der alkalischen Salze durch ihr Verhalten gegen kohlensaures Kali; von denen der Erdsalze dadurch, dafs in den Auflösungen der Zinkoxydsalze in Kali oder Ammoniak durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein weifser Niederschlag erzeugt wird, was selbst bei den Auflösungen der Thonerdesalze in Kali nicht der Fall ist.

Wenn eine Auflösung von Zinkoxyd viele, nicht flüchtige organische Substanzen enthält, so übersättigt man, um die Gegenwart des Zinkoxyds zu finden, die Auflösung mit Ammoniak, und filtrirt sie, wenn durch das Ammoniak ein Niederschlag entstehen sollte. Darauf setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, wodurch das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt wird; dies prüft man noch durch das Löthrohr, vorzüglich wenn der Niederschlag nicht weifs ist, sondern durch zugleich gefälltes Schwefeleisen grau oder schwarz erscheint. In festen oder breiartigen organischen Substanzen läfst sich eine kleine Menge von Zinkoxyd oft sehr schwer entdekken. Man mufs dann die Substanzen mit verdünnter Salpetersäure digeriren, und darauf filtriren. Die filtrirte Auflösung wird darauf mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt, wie es so eben gezeigt worden ist. — Man kann vorher auch die organische Substanz verkohlen, doch darf man dazu nur eine geringe Hitze anwenden, damit das darin enthaltene Zink-

oxyd nicht zu Zink reducirt und als solches verflüchtigt wird. Die verkohlte Masse digerirt man dann mit Salpetersäure und untersucht die Auflösung auf die so eben angegebene Weise.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen verhindert die Fällung des Zinkoxyds aus seiner Auflösung durch Alkalien weniger, als die der meisten anderen Metalloxyde.

17. Kobaltoxyde.

a. Kobaltoxyd, $\dot{C}o$.

Im reinen Zustande ist es grünlichgrau gefärbt, hingegen als Hydrat im trocknen Zustande röthlich. In Säuren löst es sich auf. Da es oft Superoxyd enthält, so entwickelt es häufig beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure einen Chlorgeruch. Die Salze des Kobalts sind, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, roth; im wasserfreien Zustande gewöhnlich blau. Ihre Auflösungen sind roth; sind sie indessen concentrirt und enthalten sie eine freie Säure, so sind sie blau oder grün, werden aber durch bloſse Verdünnung mit Wasser roth.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Kobaltoxydsalze einen blauen Niederschlag von Kobaltoxyd hervor, der durch Berührung mit der Luft grün wird, indem sich ein Theil des Oxyds in Superoxyd verwandelt. Durch's Kochen wird der blaue Niederschlag von *Kobaltoxyd* gewöhnlich, aber nicht immer, schmutzigblaſsroth, ohne dabei eine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden. Dieser blaſsrothe Niederschlag verändert sich an der Luft nicht merklich. Läſst man den blauen Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so bekommt er nach längerer Zeit auch in der Kälte oft eine blaſsrothe Farbe. Auf einem Filtrum gesammelt, wird der blaue Niederschlag bald grün. Im Uebermaaſs einer hinzugesetzten Auflösung von Kali ist er unauflöslich.

Etwas Ammoniak bewirkt in Kobaltoxydsalzauflösungen einen blauen Niederschlag, der durch einen gröfsern Zusatz von Ammoniak grün gefärbt wird, und sich, wenn noch mehr Ammoniak hinzugesetzt wird, zu einer röthlich-bräunlichen Flüssigkeit auflöst. Diese Auflösung wird beim Zutritt der Luft von der Oberfläche aus immer dunkler, und erscheint endlich braunroth. Enthält die Kobaltoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so bleibt die Flüssigkeit nach einem Zusatze von Ammoniak röthlich-bräunlich gefärbt, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; sie färbt sich aber von der Oberfläche aus braunroth. Eine Auflösung von Kali bewirkt in einer ammoniakalischen Kobaltoxydauflösung nur einen sehr geringen Niederschlag, und wenn die Auflösung etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält, so entsteht dadurch gar keine Fällung.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von basisch kohlensaurem Kobaltoxyd hervor, der durch Kochen blau gefärbt wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxyd.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxyd, der in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und wird beim Zutritt der Luft nicht braun, sondern röthet sich dann an der Oberfläche nur sehr wenig stärker, und zwar nach ziemlich langer Zeit. Enthält eine Kobaltoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so erfolgt durch kohlensaures Ammoniak kein Niederschlag.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag von phosphorsaurem Kobaltoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Kobaltoxydauflösungen sogleich keine Trübung. Nach einiger Zeit entsteht aber ein weifser Niederschlag von oxalsaurem Kobaltoxyd, der nur einen schwachen Stich in's Röthliche hat; er wird nach und nach immer bedeutender, so dafs nach längerer Zeit die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farblos ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen grünen Niederschlag von Kobalteisencyanür, der später grau wird. In Chlorwasserstoffsäure ist er unlöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bildet in Kobaltoxydauflösungen einen dunkel braunrothen Niederschlag von Kobalteisencyanid, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist.

Galläpfelaufgufs verursacht in den Auflösungen der Kobaltsalze keine Trübung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt hervor, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist, und sich aus demselben vollkommen absetzen kann. Auch in den Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien ist es nicht löslich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Kobaltoxydauflösungen sogleich keine Fällung, wenigstens wenn die Säure des Salzes nicht zu den sehr schwachen gehört. Die Auflösung wird dadurch etwas schwärzlich gefärbt, und nach längerer Zeit bildet sich ein sehr geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt. In einer sauren Kobaltoxydauflösung entsteht auch nach längerer Zeit nicht die geringste schwarze Trübung.

Alle in Wasser auflösliche Kobaltoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht vollständig in Wasser auf. Das schwe-

felsaure Kobaltoxyd wird indessen durch eine sehr stark Hitze nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Kobaltoxydsalze röthen schwach das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kobaltoxydes sind fast alle in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, auflöslich. Sättigt man eine solche Auflösung mit Kali oder besser noch mit Ammoniak, so wird dadurch die in Wasser unlösliche Kobaltoxydverbindung gefällt und gewöhnlich durch einen Ueberschufs von Ammoniak wieder aufgelöst. Wenn die Auflösung sehr sauer ist, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag, weil durch das gebildete ammoniakalische Salz die Fällung verhindert wird. Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt aber dann sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, und hierdurch kann man sich am sichersten von der Gegenwart des Kobaltoxydes in einer Auflösung überzeugen. Denn wenn in einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas keine Fällung entsteht, und in der neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein schwarzer Niederschlag gebildet wird, so kann dieser fast nur aus Schwefelkobalt oder Schwefelnickel, oder auch aus Schwefeleisen bestehen. Es wird weiter unten gezeigt werden, wodurch sich diese von einander unterscheiden.

Durch das Löthrohr können die Kobaltoxydsalze sehr leicht erkannt werden. Die kleinsten Mengen derselben färben Borax und Phosphorsalz in der innern und äufsern Flamme stark blau; durch etwas gröfsere Mengen wird das Glas so stark gefärbt, dafs es schwarz erscheint. Durch Soda werden sie auf Kohle zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt, das metallisches Kobalt ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 93.)

Die Auflösungen der Kobaltoxydsalze unterscheiden sich von allen den Salzen, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, besonders durch den schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, der in ihnen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht. In fester Gestalt können sie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr sehr leicht von andern Substanzen unterschieden werden.

Viele nicht flüchtige organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, verhindern die Fällung des Kobaltoxyds durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

---

b. Kobaltsuperoxyd, $\dddot{C}o$.

Dies hat eine schwarze, bei feiner Zertheilung indessen braune Farbe. Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Kobaltoxyd. Es entwickelt bei starker Hitze Sauerstoffgas; concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es beim Kochen, unter Entwickelung von Chlorgas, auf. Bei gewöhnlicher Temperatur kann diese Säure sich mit dem Superoxyde verbinden.

Essigsäure löst das Hydrat des Superoxyds langsam, aber vollständig auf, und giebt eine dunkelbraun gefärbte Auflösung, welche im sehr verdünnten Zustande gelb erscheint. Diese Auflösung wird weniger zersetzt, als die des Superoxyds in andern Säuren. Durch Auflösungen reiner und kohlensaurer feuerbeständiger Alkalien wird in ihr ein brauner Niederschlag erzeugt, so wie auch durch kohlensaures Ammoniak. Durch Ammoniak wird es ebenfalls braun, aber nicht vollständig gefällt,

18. Nickeloxyde.

a. Nickeloxyd, $\dot{N}i$.

Im reinen Zustande ist es dunkelgrau gefärbt; als Hydrat hat es eine grüne Farbe. Es löst sich in Säuren auf: die Auflösung hat eine grüne Farbe. Die Salze des

Nickeloxyds sind, wenn sie Krystallwasser enthalten, im wasserfreien Zustande hingegen gewöhnlich gelb

Eine Auflösung von **Kali** bewirkt in den Aufl gen der auflöslichen Nickeloxydsalze einen apfelgr Niederschlag von Nickeloxydhydrat, der unauflösli überschüssig hinzugesetztem Kali ist, und durch den tritt des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft höher oxydirt und verändert wird.

Ammoniak, in ganz geringer Menge zu Nickelo auflösungen gesetzt, verursacht eine sehr unbedeut grüne Trübung, die durch eine gröfsere Menge von moniak aber sehr schnell verschwindet; die Auflösung eine schöne blaue Farbe mit einem *Stich* in's Viol Eine Auflösung von Kali bewirkt in dieser ammoni lischen Auflösung einen apfelgrünen Niederschlag Nickeloxydhydrat.

Eine Auflösung von **einfach kohlensaurem K** bringt in Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen N derschlag von basisch kohlensaurem Nickeloxyd herv der eine lichtere Farbe hat, als der, welcher *durch K* in Nickeloxydauflösungen gebildet wird.

Eine Auflösung von **zweifach kohlensaure Kali** bewirkt ebenfalls in Nickeloxydauflösungen ein lichten apfelgrünen Niederschlag von kohlensaurem Nick oxyd, während etwas Kohlensäuregas entweicht.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Ammonia** bildet in neutralen Nickeloxydauflösungen einen apfelgr nen Niederschlag von kohlensaurem Nickeloxyd, der durc mehr hinzugesetztes kohlensaures Ammoniak zu einer bla grünen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von **phosphorsaurem Natron** bringt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Nickeloxyd hervor, der einen Stich in's Grüne hat.

Eine Auflösung von **Oxalsäure** bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach

ei-

Digitized by Google

einiger Zeit entsteht indessen ein grünlicher Niederschlag von oxalsaurem Nickeloxyd, der sich durch längeres Stehen sehr vermehrt, so dafs die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farblos wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Nickeleisencyanür hervor, der einen Stich in's Grüne hat und in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt *in Nickeloxyd*auflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Nickeleisencyanid, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Galläpfelaufgufs verursacht in den Auflösungen der Nickelsalze keine Trübung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel; die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt dabei schwarz gefärbt. Im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel, so wie in Alkalien, ist dieser Niederschlag nicht ganz unlöslich, weshalb die von ihm getrennte Flüssigkeit eine dunkle Farbe von etwas aufgelöstem Schwefelnickel behält.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Nickeloxydauflösungen, wenigstens wenn die Säure in ihnen nicht zu den schwachen gehört, sogleich keine Fällung. Die Auflösung färbt sich etwas schwärzlich, *und nach längerer* Zeit entsteht ein sehr geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelnickel. Ist die Auflösung sauer, so erfolgt auch nach langer Zeit keine Trübung.

Alle in Wasser auflösliche Nickeloxydsalze werden durch's Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser auf. Das schwefelsaure Nickeloxyd wird von ihnen durch eine starke Hitze am schwierigsten zersetzt.

Digitized by Google

Die Auflösungen der neutralen Nickeloxydsalze röthen das Lackmuspapier schwach.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Nickeloxyds lösen sich fast alle in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auf. Uebersättigt man eine solche Auflösung mit Ammoniak, so wird das Salz nicht gefällt, sondern durch einen Ueberschufs des Ammoniaks aufgelöst; die Auflösung nimmt, wenn sie nicht zu sehr verdünnt worden ist, eine blaue Farbe an, wodurch sich die Gegenwart des Nickeloxyds sogleich erweist.

Durch das Löthrohr können die Nickeloxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie dem Borax und dem Phosphorsalze in der äufsern Flamme eine röthliche Farbe mittheilen, deren Intensität beim Erkalten allmählig abnimmt, bis sie endlich oft ganz verschwindet. In dem Boraxglase, nicht aber im Phosphorglase, wird in der innern Flamme das Oxyd reducirt und durch fein zertheiltes metallisches Nickel grau gefärbt. Enthält das Nickeloxyd Kobaltoxyd, so kann dessen Gegenwart alsdann durch die blaue Farbe der Perle erkannt werden. Durch Soda werden die Salze des Nickeloxyds auf Kohle zu einem weifsen, metallischen, magnetischen Pulver reducirt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 94.)

Die Auflösungen der Nickeloxydsalze unterscheiden sich von denen der Salze, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, Kobaltoxydauflösungen ausgenommen, durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Von den Kobaltoxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, und durch das Verhalten der ammoniakalischen Auflösungen gegen Kali.

Sehr viele nicht flüchtige **organische Substanzen**, besonders Weinsteinsäure, verhindern die Fällung des Nickeloxyds durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

---

b. **Nickelsuperoxyd**, $\dddot{Ni}$.

Dies ist schwarz von Farbe, entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas, und verwandelt sich dadurch in Oxyd. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Chlorgas, von andern Säuren unter Entwickelung von Sauerstoffgas aufgelöst. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Nickeloxyd.

19. Eisenoxyde.

a. **Eisenoxydul**, $\dot{Fe}$.

Dies ist im reinen Zustande fast unbekannt; auch das Hydrat desselben hat man im trocknen Zustande noch nicht vollkommen rein darstellen können, weil es sich, vorzüglich auf der Oberfläche, sehr leicht an der Luft höher oxydirt. Frisch bereitet, ist dasselbe weifs. Das Oxydul ist nicht nur in den Auflösungen von Eisenoxydulsalzen enthalten, sondern bildet sich auch, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder andern Säuren aufgelöst wird, was unter Wasserstoffgasentwickelung geschieht. Die Salze des Eisenoxyduls haben, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, eine grünliche oder schwach bläuliche Farbe. Schon im festen Zustande haben sie oft eine Neigung, sich höher zu oxydiren und auf der Oberfläche ein gelbliches Pulver von einem basischen Oxydsalze zu erzeugen. Es ist dies weniger der Fall, wenn die Salze aus einer sauren Auflösung sich durch Krystallisation abgeschieden haben. In Auflösungen oxydiren sich die Eisenoxydulsalze bei Zutritt der Luft weit leichter, und setzen, wenn sie neutral sind, ein gelbes Pulver von einem basischen Eisenoxydsalze ab; die Auflösung

enthält ebenfalls neben nicht höher oxydirtem Oxydul mehr oder weniger Oxyd.

Eine Auflösung von Kali bringt in Eisenoxydulauflösungen einen flockigen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat hervor, der im Anfange fast weifs ist, nach sehr kurzer Zeit aber durch Oxydation grau, und dann grün wird; da, wo er in Berührung mit atmosphärischer Luft ist, wird er noch dunkler und endlich rothbraun. Filtrirt man den grünen Niederschlag, so wird er auf dem Filtrum, wo er sehr viel Berührung mit der Luft hat, bald auf der Oberfläche rothbraun.

Ammoniak bewirkt in Eisenoxydulauflösungen dieselben Erscheinungen wie Kali. Hat man zu der Auflösung des Eisenoxyduls eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag von Eisenoxydulhydrat; bei Berührung mit der Luft bildet sich dann aber bald ein geringer grüner Niederschlag, der auf der Oberfläche rothbraun wird.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul hervor, ohne dafs ein Brausen von entweichender Kohlensäure dabei statt findet. Dieser Niederschlag wird später grün und auf der Oberfläche eben so rothbraun, wie der, welcher durch eine Auflösung von reinem Kali in Eisenoxydulauflösungen entsteht. Eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak löst diesen Niederschlag zwar auf, doch entsteht dann bei Berührung mit der Luft ein grüner Niederschlag, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit rothbraun wird. Es entsteht dieser Niederschlag aber später, als wenn statt des kohlensauren Kali's Ammoniak zu der Flüssigkeit hinzugesetzt wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt in Eisenoxydulauflösungen, unter Entweichen von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydulauflösungen eben so wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul hervor, der bei Berührung mit der Luft erst nach längerer Zeit blaugrünlich wird.

Auflösungen von Oxalsäure und saurem oxalsauren Kali färben Eisenoxydulauflösungen sogleich gelb, und bewirken in denselben nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul, der durch ein Uebermaafs von hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Neutrale oxalsaure Alkalien geben sogleich und noch deutlicher diesen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Eisenoxydulauflösungen einen Niederschlag hervor, der beim völligen Ausschlufs der Luft im ersten Augenblicke weifs sein würde, aber sonst immer hellblau erscheint. Durch längeres Stehen wird er dunkler blau. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich nicht auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Eisenoxydulauflösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau), der in Säuren unlöslich ist.

Galläpfelaufgufs giebt in neutralen Eisenoxydulauflösungen, welche ganz frei von Eisenoxyd sind, keine *Fällung*. Enthalten sie indessen auch nur sehr kleine Spuren davon, wie dies in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze gewöhnlich der Fall ist, so entsteht dadurch eine blauschwarze Trübung, die durch Stehen beim Zutritt der Luft bedeutender wird.

Eine Auflösung von Goldchlorid fällt aus der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd

verursacht in neutralen Eisenoxydulauflösungen eine grauweiſse Fällung von metallischem Silber; bei einem kleinen Zusatz einer verdünnten Säure, wie Schwefelsäure, erscheint dasselbe weiſs. Bei einem Ueberschuſs der Eisenoxydulauflösung nimmt durch die frei werdende Salpetersäure die Auflösung eine schwarze Farbe an.

Uebergieſst man ein Eisenoxydulsalz mit etwas verdünnter Salpetersäure, und erwärmt das Ganze, so wird die Flüssigkeit zunächst dem Salze dunkelbraunschwarz, welche Farbe sich in dem Maaſse der ganzen Flüssigkeit mittheilt, als das Salz sich auflöst. Dieselbe Farbe erscheint auch, wenn man eine concentrirte oder verdünnte Auflösung vom Eisenoxydulsalz mit Salpetersäure behandelt. Die Salpetersäure oxydirt einen Theil des Eisenoxyduls zu Oxyd, und wird selbst dadurch in Stickstoffoxyd verwandelt, welches sich mit dunkelschwarzbrauner Farbe in der Auflösung des noch nicht höher oxydirten Eisenoxyduls auflöst. Die Farbe verschwindet beim Ueberschuſs von Salpetersäure sehr bald, und beim Zutritt der Luft unter Ausstoſsung von rothen Dämpfen von salpetrichter Säure. Beim Ueberschuſs vom Eisenoxydulsalze verschwindet sie erst nach längerer Zeit durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, der sich bei Berührung mit der Luft oxydirt und rothbraun wird. Hierdurch unterscheidet sich das Schwefeleisen vom Schwefelkobalt und vom Schwefelnickel, welche sich nicht so leicht beim Zutritt der Luft oxydiren. In einem Ueberschuſs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist das Schwefeleisen unauflöslich. Es bleibt, besonders bei kleinen Quantitäten vom angewandten Eisensalze, lange in der Flüssigkeit suspendirt, und theilt derselben eine grüne Farbe mit.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen

Eisenoxydulauflösungen keinen Niederschlag, wenn die Säure des Salzes nicht zu den ganz schwachen gehört. — Wird die Auflösung des Eisenoxydulsalzes durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser durch ausgeschiedenen Schwefel milchicht, so zeigt dies einen Gehalt von Eisenoxyd im Eisenoxydulsalze an.

Die in Wasser auflöslichen Eisenoxydulsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyduls lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf. Uebersättigt man diese Auflösung mit Ammoniak, so scheidet sich das unlösliche Salz gewöhnlich aus, es wird aber durch hinzugesetztes Schwefelwasserstoff-Ammoniak sogleich schwarz gefärbt und in Schwefeleisen verwandelt.

Durch das Löthrohr kann man die Eisenoxydulsalze sehr leicht erkennen. Sie ertheilen nämlich, wenn sie auf Kohle mit Borax oder Phosphorsalz in der äufsern Flamme geschmolzen werden, dem Glase eine dunkelrothe Farbe, die beim Erkalten heller wird; beim Erhitzen in der innern Flamme färben sie das Glas grün, doch verschwindet diese Farbe beim Erkalten gänzlich, wenn der Eisengehalt nicht zu grofs ist. Die kleinsten Quantitäten von Eisenoxydul geben dem Phosphorsalz, selbst wenn sie in der äufseren Flamme darin aufgelöst werden, eine grüne Farbe, die während des Erkaltens an Intensität abnimmt, und beim vollständigen Erkalten ganz verschwindet. — Durch Schmelzen mit Soda auf Kohle werden die Eisenoxydulsalze reducirt; nach Abschlämmung der Kohle bleibt ein magnetisches Metallpulver zurück. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 92.)

Die Auflösungen des Eisenoxyduls können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak und gegen Kaliumeisencyanidauflösung leicht erkannt werden.

Die Gegenwart vieler nicht flüchtiger organischer Substanzen hindert die Fällung des Eisenoxyduls durch Alkalien oft gänzlich. Setzt man zu einer Eisenoxydulauflösung eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure, so bewirkt Ammoniak in derselben keinen Niederschlag, sondern färbt die Flüssigkeit stark grün; die grüne Farbe verwandelt sich durch Oxydation an der Luft nach einiger Zeit in eine gelbe, und dann enthält die Flüssigkeit Eisenoxyd.

---

b. Eisenoxyd, $\dddot{Fe}$.

Im reinen Zustande hat das Eisenoxyd, wenn es pulverförmig ist, eine rothbraune Farbe; das in der Natur vorkommende krystallisirte Eisenoxyd (Eisenglanz) ist grau und metallisch-glänzend; das aus seinen Auflösungen gefällte Eisenoxyd ist sehr voluminös; das Volumen verringert sich aber ganz aufserordentlich durch Trocknen; nach dem Glühen ist es schwarz, doch giebt es, so wie auch der Eisenglanz, ein rothes Pulver. Das frisch gefällte Oxyd ist in Säuren leichtlöslich; wenn es geglüht worden ist, geschieht die Auflösung weit schwieriger, aber doch vollständig, und zwar am besten in Chlorwasserstoffsäure. — Die neutralen Salze des Eisenoxyds scheinen von weifser Farbe zu sein; die Farbe der basischen Eisenoxydsalze ist gelb, braun oder rothbraun.

Eine Auflösung von Kali bildet in Eisenoxydauflösungen einen rothbraunen voluminösen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Kali ist.

Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie Kali.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali

bewirkt in Eisenoxydauflösungen eine rothbraune Fällung, deren Farbe lichter ist, als die des Niederschlags, der durch reines Kali oder Ammoniak in Eisenoxydauflösungen entsteht. Dieser Niederschlag besteht aus Eisenoxydhydrat, das gewöhnlich etwas Kohlensäure enthält.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt unter Entwickelung von Kohlensäuregas einen lichtrothbraunen Niederschlag hervor. Beim Kochen entweicht noch mehr Kohlensäuregas, und der Niederschlag färbt sich dunkler.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie kohlensaures Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Eisenoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsauren Eisenoxyd. Durch Zusatz von Ammoniak wird dieser Niederschlag braun, und nach einiger Zeit hat er sich völlig darin aufgelöst, wenn ein Ueberschufs von phosphorsaurem Natron hinzugesetzt worden war. Die Auflösung hat eine rothbraune Farbe. Im entgegengesetzten Falle, bei einem Ueberschusse von Eisenoxydauflösung, wird durch hinzugesetztes Ammoniak ein sehr basisches phosphorsaures Eisenoxyd, mit Eisenoxyd gemengt, gefällt, aus welchem das Ammoniak wohl etwas Phosphorsäure, aber kein Eisenoxyd auflösen kann. — Das phosphorsaure Eisenoxyd *ist auch* in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak *auflöslich*. — Eine Auflösung von kohlensaurem Natron zu dem gebildeten phosphorsauren Eisenoxyd hinzugefügt, verändert die weifse Farbe desselben im Anfange nicht, sondern erst bei längerer Berührung wird dasselbe dadurch rothbraun, und zum Theil, aber nicht vollständig, in einem grofsen Ueberschusse von kohlensaurem Natron aufgelöst. — Reines Kali hingegen verändert die Farbe des phosphorsauren Eisenoxyds sogleich in eine rothbraune, ähnlich der des reinen Eisenoxyds, zieht aus

demselben viel, aber nicht den ganzen Gehalt der Phosphorsäure aus, aber löst kein Eisenoxyd auf.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in neutralen Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit wird dadurch gelblich gefärbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Eisenoxydauflösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit wird häufig dadurch etwas dunkler gefärbt. Bei den kleinsten Spuren von Eisenoxydul in der Oxydauflösung entsteht indessen ein blauer Niederschlag.

Galläpfelaufgufs giebt in neutralen Eisenoxydauflösungen einen tief blauschwarzen Niederschlag, und zeigt durch eine violette Färbung die kleinsten Spuren von aufgelöstem Eisenoxyd an, doch mufs dann die Auflösung möglichst neutral sein. Durch freie Säure wird der Niederschlag aufgelöst, und durch freies Ammoniak wird nach einem Zusatz von Galläpfelaufgufs ein tief rothschwarzer Niederschlag gefällt.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in neutralen Eisenoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen hervor, der unlöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist; bei Berührung mit der Luft oxydirt er sich und färbt sich rothbraun. Bei sehr kleinen Mengen von Eisenoxyd färbt sich die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak grün, und setzt die kleine Menge von suspendirtem Schwefeleisen langsam ab. Die Erzeugung der grünen Farbe durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak in einer Auflösung, welche sehr kleine Spuren von Eisenoxyd enthält, ist ein bei weitem empfindlicheres Kennzeichen für die Gegenwart desselben, als der Niederschlag des Eisenoxyds aus der Auflösung durch Ammoniak. Entsteht durch dieses Reagens keine

Fällung, so kann dennoch nach dem Zusatz desselben die Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak grün gefärbt werden.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen und sauren Eisenoxydauflösungen einen milchicht weifsen Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs Eisenoxydul.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die in Wasser auflöslichen Eisenoxydsalze zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyds lösen sich in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf. Setzt man zu dieser Auflösung eine Auflösung von Kali oder Ammoniak, und zwar nur wenig mehr als zur Sättigung erforderlich ist, so wird dadurch die unlösliche Verbindung mit der ihr eigenthümlichen Farbe, die in den meisten Fällen, wie z. B. beim phosphorsauren und arseniksauren Eisenoxyd, weifs ist, niedergeschlagen. Je mehr man aber von diesen Alkalien, und besonders vom Kali, hinzusetzt, desto rothbrauner wird die Fällung. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird dieser Niederschlag sogleich schwarz gefärbt und in Schwefeleisen verwandelt.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Eisenoxydsalze eben so wie die Eisenoxydulsalze.

Die Auflösungen des Eisenoxyds unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak und gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür sehr deutlich von den Auflösungen anderer Basen, und können dadurch leicht erkannt werden.

Alle nicht flüchtige **organische Substanzen** verhindern die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien vollkommen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden sind. Durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür wird jedoch dann noch ein Niederschlag bewirkt; auch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht, wenn die Auflösung vorher durch Ammoniak übersättigt worden ist, in der dadurch nicht getrübten Flüssigkeit die schwarze Fällung von Schwefeleisen. Aus Flüssigkeiten, die gewisse organische Substanzen, wie z. B. Eiweifs, enthalten, sondert sich das in denselben gefällte Schwefeleisen schwer oder gar nicht ab, sondern bleibt lange in derselben suspendirt, und theilt derselben eine grüne Farbe mit.

Verbindungen von Eisenoxydul und Eisenoxyd kommen sehr häufig in der Natur unter dem Namen von Magnetstein ($\dot{F}e + \dddot{F}e$) vor. Sie bilden sich auch, wenn Eisen an der Luft geglüht wird (Hammerschlag). Ersterer ist immer von derselben Zusammensetzung, während dies bei dem Hammerschlag nicht der Fall ist. — Alle diese Verbindungen sind von schwarzer Farbe und stark magnetisch.

Um in ihnen die Gegenwart beider Oxyde zu erkennen, löst man sie in einer verschlossenen Flasche in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung einen Ueberschufs einer gesättigten Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser; durch einen milchicht weifsen Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel ergiebt sich die Gegenwart des Eisenoxyds. Den andern Theil der Auflösung verdünnt man mit Wasser, und setzt zu demselben eine Auflösung von Kaliumeisencyanid; durch die Entstehung des dunkelblauen Niederschlags wird die Gegenwart des Eisenoxyduls erwiesen. — Das Oxyd-Oxydul löst sich vollständig, aber langsam in Chlorwasserstoffsäure auf.

Durch Ammoniak oder durch kohlensaure Alkalien wird dasselbe als Hydrat aus der Auflösung mit braunschwarzer Farbe gefällt; setzt man indessen vorsichtig nur geringe Mengen von den Fällungsmitteln hinzu, so dafs sie nicht hinreichend sind, um die ganze Menge des Oxyd-Oxyduls zu fällen, und rührt das Ganze gut um, so erhält man zuerst eine Fällung von Eisenoxydhydrat von rein braunrother Farbe, die aber durch mehr hinzugefügtes Fällungsmittel braunschwarz wird. Das Hydrat des Oxyd-Oxyduls ist, auch im feuchten Zustande, magnetisch. Es oxydirt sich im feuchten Zustande weit langsamer zu Oxyd, als das feuchte Oxydulhydrat; im getrockneten Zustande verändert es sich nicht an der Luft.

20. Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}$.

Das reine Cadmiumoxyd hat eine braunrothe Farbe, wenigstens ist es im gepulverten Zustande braunroth; durch Erhitzen schmilzt es nicht und wird nicht verflüchtigt. Wenn aber das Cadmiumoxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so verflüchtigt es sich beim Erhitzen, weil es dann zu Cadmium reducirt wird, welches leichtflüchtig ist. — Das Hydrat des Cadmiumoxyds ist weifs. Es zieht an der Luft etwas Kohlensäure an, verliert beim Erhitzen sein Wasser, und bekommt dann die rothbraune Farbe des Oxyds. In Säuren löst sich das Oxyd und das Hydrat desselben leicht auf. Die Salze des Cadmiumoxyds sind weifs.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der im Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze einen weifsen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat hervor, der im Uebermaafs von hinzugefügtem Kali unauflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat, der in einem geringen Uebermaafse von hinzugefügtem Ammoniak sehr leicht auflöslich ist.

Google

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali verursacht in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, der unauflöslich in einem Uebermaafse von einfach kohlensaurem Kali ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, ebenfalls einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Cadmiumoxydauflösungen, wenn diese auch viel Chlorwasserstoff-Ammoniak aufgelöst enthalten, einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, der unauflöslich in einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Cadmiumoxyd hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure trübt sogleich neutrale Cadmiumoxydauflösungen. Dieser Niederschlag von oxalsaurem Cadmiumoxyd löst sich in reinem Ammoniak leicht auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumeisencyanür hervor, der einen sehr schwachen Stich in's Gelbliche hat und auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Cadmiumeisencyanid, der auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Galläpfelaufgufs trübt die Auflösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze nicht.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Nieder-

schlag von Schwefelcadmium, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist. Es verändert sich an der Luft nicht.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen, in alkalischen und in sauren Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium hervor.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Cadmium aus seinen Auflösungen metallisch als graue glänzende Blättchen nieder.

Die in Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze zersetzen sich beim Glühen an der Luft.

Die Auflösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Cadmiumoxyds lösen sich in Säuren auf. In diesen sauren Auflösungen kann die Gegenwart des Cadmiumoxyds sehr leicht an dem gelben Niederschlage erkannt werden, der durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in denselben gebildet wird.

Durch das Löthrohr können die Cadmiumoxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie mit Soda gemengt, beim Erhitzen auf Kohle in der innern Flamme, die Kohle mit einem braunrothen Pulver von Cadmiumoxyd beschlagen. Ist im Zinkoxyd auch nur wenig Cadmiumoxyd enthalten, so kann man die Gegenwart des letztern erkennen, wenn man die Substanz mit etwas Soda nur einige Augenblicke dem Reductionsfeuer aussetzt. Die Kohle beschlägt in einiger Entfernung von der Probe dunkelgelb, was vorzüglich gut indessen erst erkannt werden kann, wenn die Kohle gänzlich erkaltet ist. Erst durch längeres Blasen beschlägt die Kohle mit Zinkrauch. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 91.)

Die Cadmiumoxydauflösungen können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht erkannt, und von den Auflösungen der vorhergehenden Basen unterschieden werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung des Cadmiumoxyds aus seinen Auflösungen durch reines Kali, aber nicht die durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien.

21. Bleioxyde.

a. Bleioxyd, $\dot{P}b$.

Das Bleioxyd hat im reinen Zustande eine gelbe Farbe; wird es gerieben, so hat das Pulver einen Stich in's Röthliche. Der Luft sehr lange ausgesetzt, zieht es etwas Kohlensäure an, verändert aber dadurch seine Farbe nicht; es braust dann schwach mit Säuren. In der Rothglühhitze schmilzt das Bleioxyd leicht, und ist, wenn es in großer Menge geschmolzen worden ist, schuppig und von gelbrother oder von gelber Farbe; das Pulver ist aber röthlichgelb. Beim Schmelzen löst das Bleioxyd Erden und Metalloxyde auf. In der Weißglühhitze verflüchtigt es sich, vorzüglich beim Zutritt der Luft. Wenn das Bleioxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so reducirt es sich beim Erhitzen sehr leicht. In reinem Wasser ist das Oxyd nicht ganz unauflöslich, aber in Wasser, welches kleine Spuren von einem Salze enthält, ist es unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel desselben ist Salpetersäure, oder auch Essigsäure. Wird das Bleioxyd hierdurch nicht vollständig aufgelöst, so ist es nicht rein. Die im Handel vorkommende Bleiglätte enthält sehr oft Kieselsäure, die bei der Behandlung mit Säuren ungelöst zurückbleibt. — Die Salze des Bleioxyds sind farblos, und haben einen angenehmen zusammenziehenden süßen Geschmack.

Eine Auflösung von **Kali** bringt in den Auflösungen der auflöslichen Bleioxydsalze einen weifsen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders bei Erwärmung, auflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der gewöhnlich aus einem basischen Bleioxydsalze besteht, und der sich in einem Ueberschusse von Ammoniak nicht wieder auflöst. (Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Ammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht sogleich getrübt; nur nach längerer Zeit setzt sich ein überbasisches essigsaures Salz ab.)

Eine Auflösung von **einfach kohlensaurem Kali** giebt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, der unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, aber auflöslich in reinem Kali ist.

Eine Auflösung von **zweifach kohlensaurem Kali** bringt unter Entweichung von Kohlensäuregas denselben Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd hervor.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Ammoniak** verhält sich gegen Bleioxydauflösungen wie eine Auflösung kohlensauren Kali's.

Eine Auflösung von **phosphorsaurem Natron** bildet in neutralen Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, der in einer Auflösung von reinem Kali löslich ist.

Eine Auflösung von **Oxalsäure** bewirkt in neutralen Bleioxydauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd.

Eine Auflösung von **Kaliumeisencyanür** bringt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Bleieisencyanür hervor.

Eine Auflösung von **Kaliumeisencyanid** bewirkt

in Bleioxydauflösungen keinen Niederschlag, weil das Bleieisencyanid im Wasser auflöslich ist.

Galläpfelaufgufs giebt in neutralen Bleioxydauflösungen einen schmutzig-gelblichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist. Ist das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht frisch bereitet und von sehr gelber Farbe, so kann dadurch in Bleioxydauflösungen ein rothbrauner Niederschlag entstehen, der indessen immer durch's Stehen schwarz wird. Durch eine Auflösung von Schwefelkalium, wie es in der gewöhnlichen Schwefelleber enthalten ist, entsteht ebenfalls in Bleioxydauflösungen ein rothbrauner Niederschlag; aber auch dieser wird durch's Stehen schwarz.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bildet in neutralen und sauren Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Bei äufserst geringen Mengen von aufgelöstem Bleioxyd entsteht in Flüssigkeiten durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine braune Färbung. Giefst man Schwefelwasserstoffwasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, zu einer Bleioxydauflösung, doch so, dafs das Schwefelwasserstoff nicht vorwaltet, so erhält man einen rothen oder rothbraunen Niederschlag, der indessen nach einiger Zeit von selbst schwarz wird. Durch mehr hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser wird es sogleich schwarz.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Blei aus seinen Auflösungen metallisch als schwarzgraue, glänzende Blättchen nieder.

Die Bleioxydauflösungen werden noch durch einige Reagentien gefällt, die in den Auflösungen der meisten der bisher abgehandelten Oxyde keine Niederschläge hervorbringen.

Verdünnte Schwefelsäure und Auflösungen von schwefelsauren Salzen geben in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der in Wasser fast unlöslich, aber in einer Auflösung von Kali löslich ist. An diesem Niederschlage erkennt man vorzüglich die Gegenwart des Bleioxyds in Auflösungen, da die Schwefelsäure nur mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und mit dem Bleioxyd Verbindungen bildet, die in verdünnten Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind. Von den schwefelsauren Erden unterscheidet sich das schwefelsaure Bleioxyd dadurch, dafs es sich in einer Auflösung von Kali auflöst, und besonders auch, dafs es sich augenblicklich schwarz färbt, wenn es mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak befeuchtet wird. — Das schwefelsaure Bleioxyd wird in Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen aufgelöst; beim Erkalten setzen sich aus der Auflösung krystallinische Schuppen von Chlorblei ab. Auch in Salpetersäure ist das schwefelsaure Bleioxyd durch Erhitzen etwas löslich, doch nicht in verdünnter Salpetersäure. Am löslichsten ist dasselbe in Auflösungen einiger Salze, namentlich in der des essigsauren Ammoniaks. Am wenigsten löslich ist das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bewirken in Bleioxydauflösungen, die nicht sehr verdünnt sind, einen weifsen Niederschlag von Chlorblei, der aber schon durch Zusatz von Wasser wieder aufgelöst wird. In dieser Auflösung des Chlorbleies bringt Ammoniak einen weifsen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Chlorblei und Bleioxyd ist. — Der durch Chlorwasserstoffsäure, oder durch Auflösungen von Chlormetallen entstandene Niederschlag löst sich auch in Kali auf. — Das Chlorblei ist in reinem Wasser löslicher als in einem Wasser, das freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Daher fällt Chlorblei aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Jodblei, der in einem grofsen Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bringt in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd hervor, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von reinem Kali auflöslich ist. Durch Digeriren mit Ammoniak wird der gelbe Niederschlag röthlich, indem er sich in basisches chromsaures Bleioxyd verwandelt.

Die in Wasser auflöslichen Bleioxydsalze zersetzen sich beim Glühen an der Luft. Das schwefelsaure Bleioxyd hingegen wird nicht durch's Glühen zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Bleioxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die meisten der in Wasser unlöslichen Bleioxydsalze lösen sich in Salpetersäure auf. In dieser Auflösung entsteht, wenn sie nicht zu sauer und mit zu vielem Wasser verdünnt ist, durch Zusatz von Schwefelsäure ein Niederschlag. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure nicht löslich; es wird aber daran leicht für ein metallisches Salz erkannt, dafs es, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak befeuchtet, sogleich schwarz wird, und, mit Soda auf Kohle durch das Löthrohr behandelt, sehr leicht metallisches Blei giebt.

Durch das Löthrohr können die Bleioxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, auf Kohle sehr leicht durch die innere Flamme zu metallischen Bleikörnern, die sich mit dem Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem gelben Anflug beschlagen wird. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 98.)

Die Bleioxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure von den

UNIV. OF CALIFORNIA

Auflösungen anderer Oxyde unterschieden werden. Von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre.

Wenn eine Auflösung von Bleioxyd sehr viele organische Substanzen enthält, und selbst ganz dunkel dadurch gefärbt ist, so hindert dies doch nicht die Fällung des Bleioxyds durch Schwefelsäure. In dem gefällten Niederschlag erkennt man sehr leicht die Gegenwart des Bleioxyds, wenn man ihn vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda schmilzt. Enthält die Auflösung Gummi, Zukker oder andere organische Substanzen, so setzt sich das schwefelsaure Bleioxyd nicht gut ab, sondern bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt und läfst sich schwer filtriren.

Sind in einer Flüssigkeit, die viele organische Substanzen enthält, nur Spuren von Bleioxyd aufgelöst, so erhält man durch Schwefelsäure keine Fällung. In diesem Falle macht man die Auflösung durch Salpetersäure sehr wenig sauer, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Das Bleioxyd wird hierdurch vollständig als Schwefelblei gefällt, doch setzt sich der Niederschlag erst nach längerer Zeit vollständig ab. Wenn das Volum der Flüssigkeit gering ist, so braucht man nur Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs zu derselben hinzuzusetzen, um das Bleioxyd als Schwefelblei zu fällen. Dies wird ebenfalls vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle geschmolzen, um das metallische Blei daraus zu erhalten.

Ist hingegen Bleioxyd mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, so ist es am besten, das Ganze mit kohlensaurem Natron zu mengen und in einem bedeckten hessischen Tiegel zu glühen; hierbei mufs man jedoch eine zu starke Hitze vermeiden, damit sich das reducirte Blei nicht verflüchtigen kann. Nach dem Er-

kalten wird die geschmolzene Masse in einem Mörser von Achat mit Wasser gerieben, und die Kohle sorgfältig abgeschlämmt; es bleibt das reducirte metallische Blei im Mörser zurück, und kann als solches leicht erkannt werden.

---

b. Rothes Bleisuperoxyd, Mennige (wahrscheinlich $2\,\dot{Pb} + \ddot{Pb}$).

Dieses Oxyd ist pulverförmig und hat eine ziegelrothe Farbe. Bei schwachem Erhitzen färbt es sich schwarz, und wird beim Erkalten wieder roth; durch stärkeres Erhitzen wird es in Bleioxyd verwandelt, während Sauerstoffgas entweicht. Durch Salpetersäure und Essigsäure wird das rothe Bleisuperoxyd braun; es wird dadurch in braunes Bleisuperoxyd verwandelt, welches in den Säuren ungelöst bleibt, und in Bleioxyd, welches sich darin auflöst. Auch mit Chlorwasser behandelt bildet es braunes Bleisuperoxyd. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure bildet die Mennige Chlorblei, während Chlorgas entwickelt wird. Bei der ersten Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Mennige in der Kälte bildet sich indessen etwas braunes Bleisuperoxyd. Durch eine Auflösung von Kali wird die Mennige nicht angegriffen.

Wird Mennige mit Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. mit etwas Zucker, behandelt, so bildet sich kein braunes Bleisuperoxyd, sondern die Mennige wird unter Entwickelung von Kohlensäure in Bleioxyd verwandelt, welches sich in der Säure auflöst. Kieselerde, Ziegelmehl und andere die Mennige verunreinigende Stoffe bleiben ungelöst, und können dann erkannt werden.

Vor dem Löthrohre verhält sich das rothe Superoxyd wie das Oxyd, da es durch's Erhitzen in dieses verwandelt wird.

---

c. **Braunes Bleisuperoxyd**, $\ddot{Pb}$.

Dieses ist dunkelbraun und pulverförmig. Durch Erhitzen wird es unter Sauerstoffentwickelung in Bleioxyd, ohne erst rothes Superoxyd zu bilden, verwandelt. Wird es mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Chlor schon in der Kälte in Chlorblei.

Vor dem **Löthrohre** verhält es sich wie Bleioxyd.

22. Wismuthoxyd, $\dot{Bi}$.

Im reinen Zustande hat das Wismuthoxyd eine gelbe Farbe; beim Erhitzen färbt es sich dunkler, doch bekommt es nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder. Durch starke Hitze läfst es sich zu einem Glase schmelzen, das beim Erkalten gelb ist. Es ist nicht flüchtig. Durch Glühen mit organischen Substanzen oder Kohlenpulver wird es sehr leicht zu metallischem Wismuth reducirt. In Säuren löst sich das Wismuthoxyd leicht auf.

Viele Wismuthoxydsalze lösen sich zwar in Wasser auf, doch geschieht die Auflösung nicht vollständig, indem sie durch das Wasser in ein saures und in ein basisches Salz verwandelt werden, wovon das saure Salz sich im Wasser auflöst, während das basische als unlöslich oder schwerlöslich zurückbleibt und die Flüssigkeit milchicht macht. Wenn eine hinreichende Menge Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird, so geschieht die Auflösung vollständig, und die Flüssigkeit bleibt klar. Die Zersetzung des salpetersauren Wismuthoxyds in ein saures und in ein basiches Salz geschieht schon durch 20 bis 30 Theile Wasser; setzt man eine gröfsere Menge desselben hinzu, so löst dies viel von dem basischen Salze auf, und in sehr vielem Wasser ist dasselbe vollständig auflöslich. Ganz unlöslich im Wasser ist das basische Chlorwismuth, welches durch Zersetzung des Chlorwismuths vermittelst Wassers entsteht; es kann nur durch eine hinreichende Menge einer Säure gelöst wer-

den. Wegen dieser Unlöslichkeit des basischen Chlorwismuths wird nicht nur in einer Auflösung des basischen salpetersauren Wismuthoxyds in vielem Wasser ein Niederschlag durch Auflösungen von Chlornatrium oder anderer Chlormetalle erzeugt, sondern selbst durch kleine Mengen von freier Chlorwasserstoffsäure. Gröfsere Mengen derselben lösen ihn indessen wieder auf.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, der unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in den Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd hervor, der ebenfalls unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt denselben Niederschlag, unter Entweichen von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Wismuthoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure verursacht sogleich keine Fällung; erst nach längerer Zeit wird dadurch ein krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Wismuthoxyd gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Wismutheisencyanür hervor, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen blafsgelben Niederschlag von Wismutheisencyanid, der auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Galläpfelaufguſs bewirkt in Wismuthoxydauflösungen einen gelblichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet einen schwarzen, in kleinen Mengen sehr dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelwismuth, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von **Schwefelwasserstoffgas**, bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth; auch in sauren Auflösungen wird dieser Niederschlag hervorgebracht. Wenn nur kleine Mengen von Wismuthoxyd in der Auflösung enthalten sind, so ist der Niederschlag dunkelbraun. Er wird leicht zu metallischem Wismuth reducirt, wenn man ihn, mit Soda gemengt, auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt.

Durch eine Stange **metallischen Zinks** wird das Wismuth aus seinen Auflösungen, wenn diese auch durch hinzugesetztes Wasser milchicht geworden sind, metallisch, als eine schwarze schwammige Masse, niedergeschlagen.

Die Wismuthoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von **Jodkalium** bildet in Wismuthoxydauflösungen einen braunen Niederschlag von basischem Jodwismuth, der sich in einem Ueberschuſs des Fällungsmittels leicht auflöst.

Eine Auflösung von **chromsaurem Kali** verursacht in Wismuthoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Wismuthoxyd, der auflöslich in verdünnter Salpetersäure ist.

Die Wismuthoxydsalze zersetzen sich, wenn sie beim Zutritt der Luft geglüht werden.

Die Auflösungen der Wismuthoxydsalze, die nur saures Salz enthalten können, röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Wismuthoxyds lösen sich in Säuren auf; die Auflösungen derselben, vorzüglich in Chlorwasserstoffsäure, werden beim Zusatz von

Wasser milchicht, wenn die Menge der zur Auflösung angewandten Säure nicht zu groſs gewesen ist. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in ihnen einen dunkelbraunen oder schwarzen Niederschlag, der auf Kohle durch's Löthrohr vermittelst Soda leicht zu Wismuthkugeln reducirt werden kann.

Durch das Löthrohr können die Wismuthoxydsalze dadurch leicht erkannt werden, daſs sie, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme sehr leicht zu metallischen Wismuthkörnern, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem ähnlichen gelben Anflug beschlägt, wie dies bei gleicher Behandlung mit Bleioxydsalzen geschieht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 95.)

Die Wismuthoxydsalze können durch ihr Verhalten gegen Wasser, besonders wenn sie etwas Chlorwasserstoffsäure oder etwas einer Auflösung eines Chlormetalls enthalten, und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht erkannt werden. Von Bleioxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kali, und auch noch dadurch, daſs verdünnte Schwefelsäure in den Auflösungen derselben keinen Niederschlag hervorbringt. Die durch das Löthrohr reducirten Wismuthkugeln unterscheiden sich von den reducirten Bleikugeln durch ihre Sprödigkeit.

Durch die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen, selbst auch von der der Weinsteinsäure, wird die Fällung der Wismuthoxydauflösungen durch Wasser und Alkalien nicht gehindert.

23. Uranoxyde.

a. Uranoxydul, $\dot{U}$.

Im reinen Zustande hat das Uranoxydul, wenn es aus dem durch Ammoniak gefällten Oxyde durch Glühen

und darauf folgende Digestion mit Chlorwasserstoffsäure erhalten worden ist, eine dunkel schwarzgraue Farbe; bei sehr feiner Zertheilung hingegen ist es grün. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich beinahe gar nicht auf; von Schwefelsäure, die sehr wenig mit Wasser verdünnt worden ist, wird es in der Wärme aufgelöst, und bildet damit eine grüne Flüssigkeit. In Salpetersäure ist es leicht auflöslich; die Auflösung enthält indessen Uranoxyd.

Die Auflösung des Uranoxyduls in Schwefelsäure verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bewirkt darin einen voluminösen braunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak giebt in Uranoxydulauflösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Nach sehr langer Zeit werden die obern Schichten dieses Niederschlags gelb, indem sie sich in Uranoxyd verwandeln.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Uranoxydulauflösungen einen schmutzig-grünlichen Niederschlag von kohlensaurem Uranoxydul hervor, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe, nur ist der Niederschlag im Ueberschufs des Fällungsmittels noch auflöslicher.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt, wenn die Uranoxydulauflösung nicht zu viel freie Säure enthält, einen schmutzigen, grünlichweifsen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in sehr sauren Uranoxydulauflösungen sehr bald einen schmutzig-

hellgelblich-grünen Niederschlag von oxalsaurem Uranoxydul hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Uranoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Uranoxydulauflösungen sogleich keinen Niederschlag; nach ziemlich langer Zeit aber entsteht dadurch ein rothbrauner Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Uranoxydulauflösungen, die so genau wie möglich neutralisirt worden sind, einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran, der sich gut senkt und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nur durch das überschüssig hinzugesetzte Fällungsmittel gelblich gefärbt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Uranoxydulauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Uranoxydul wie Uranoxyd (S. 110.).

Die Auflösungen des Uranoxyduls können am besten von denen anderer Substanzen dadurch unterschieden werden, dafs man durch Behandlung mit Salpetersäure das Oxydul in denselben in Oxyd verwandelt, von dessen Erkennung durch Reagentien weiter unten die Rede ist. In fester Form kann das Oxydul leicht durch's Löthrohr erkannt werden.

Nicht flüchtige organische Substanzen, wie Weinsteinsäure, verhindern die Fällung des Uranoxyduls aus seinen Auflösungen durch Alkalien.

---

b. **Uranoxyd, $\dddot{U}$.**

In seinem frisch gefällten Zustande hat das Uran-

oxyd eine gelbe Farbe; durch Glühen wird es zu Oxydul reducirt und ist dann dunkel schwarzgrün; das nicht reducirte Oxyd kann aus der geglühten Masse durch Chlorwasserstoffsäure ausgezogen werden. Wenn das Uranoxyd aus seiner Auflösung durch Kali oder Natron niedergeschlagen, oder wenn durch Ammoniak die Fällung desselben aus einer Auflösung geschehen ist, die diese Alkalien, oder auch alkalische Erden enthielt, so wird der Niederschlag durch Glühen oranienroth, und besteht dann aus den feuerfesten Basen und Uranoxyd, welches mit diesen chemisch verbunden ist, und sich in diesem Zustande durch Glühen nicht zu Oxydul reduciren läfst. — Das Uranoxyd löst sich leicht in Säuren auf; die Auflösung desselben verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben einen gelben Niederschlag von Uranoxyd-Kali hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so, nur besteht der Niederschlag aus Uranoxyd-Ammoniak.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Uranoxydauflösungen eine gelbe Fällung von kohlensaurem Uranoxyd, die in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöslich ist. Nach langer Zeit bildet sich in dieser Auflösung ein gelber Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Uranoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels leicht auflöslich ist. Aus dieser Auflösung scheidet sich nach längerer Zeit kein Uranoxyd ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Uranoxydauflösungen, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthalten, einen weifsen Niederschlag von

phosphorsaurem Uranoxyd hervor, der einen Stich in's Gelbliche hat.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Uranoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag in Uranoxydauflösungen.

Galläpfelaufguſs bringt in neutralen Uranoxydauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Uranoxydauflösungen, die keinen Ueberschuſs von Säure enthalten, einen braunen Niederschlag von Schwefeluran hervor, der durch einen Ueberschuſs des Fällungsmittels nicht merklich aufgelöst wird; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist indessen im Anfange schwarz gefärbt; später setzt sich der Niederschlag völlig ab.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in Uranoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die im Wasser auflöslichen Salze des Uranoxyds zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Uranoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die im Wasser unlöslichen Salze des Uranoxyds lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure auf. Einige von ihnen, wie z. B. das phosphorsaure Uranoxyd, verhalten sich oft dem Uranoxyd so ähnlich, daſs man die Gegenwart der Säure, welche mit demselben verbunden ist, bei Untersuchungen übersehen hat. Es ist am besten, die Uranoxydverbindung in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen, und Schwefelwasserstoff - Ammoniak hinzuzusetzen. Der Niederschlag wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure digerirt; die filtrirte Auflösung enthält dann Uranoxydul aufgelöst. In der vom Schwefeluran abfiltrirten Flüssigkeit findet man die Säure, die mit dem Uranoxyd verbunden war.

Durch das Löthrohr lassen sich das Uranoxyd und

dessen Salze dadurch erkennen, dafs sie, in Phosphorsalz auf Platindraht aufgelöst, demselben in der äufsern Flamme eine gelbliche Farbe mittheilen, welche einen starken Stich in's Grünliche hat, der sich durch's Erkalten noch so vermehrt, dafs die Farbe fast nur grün erscheint. In der innern Flamme ist die Farbe grün. In Borax auf Platindraht aufgelöst, ist die Farbe desselben in der äufsern Flamme deutlich gelb, in der innern Flamme grün. Uranoxydul verhält sich vor dem Löthrohr wie Uranoxyd. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 87.)

Durch die gelbe Farbe der Niederschläge, welche in Uranoxydauflösungen durch reine und kohlensaure Alkalien hervorgebracht werden, und durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak zeichnet sich das Uranoxyd in seinen Auflösungen so aus, dafs es mit keiner Base, von welcher im Vorhergehenden die Rede war, verwechselt werden kann.

Enthält eine Uranoxydauflösung viele nicht flüchtige organische Substanzen, vorzüglich Weinsteinsäure, so wird das Oxyd durch Alkalien nicht gefällt.

21. Kupferoxyde.

a. Kupferoxydul, $\dot{C}u$.

Das Kupferoxydul ist, wie es in der Natur als Rothkupfererz vorkommt, kupferroth; im gepulverten Zustande hat es eine cochenillerothe Farbe. Es verändert sich an der Luft nicht. Wird es beim Zutritt der Luft geglüht, so verwandelt es sich in Oxyd, aber beim Ausschlufs der Luft erleidet es durch nicht zu starkes Glühen keine Veränderung. Verdünnte Schwefelsäure und andere Säuren verwandeln es in metallisches Kupfer, das sich abscheidet, und in Kupferoxyd, welches sich in der angewandten Säure auflöst; nur von Chlorwasserstoffsäure, wenn diese in einem Ueberschusse vorhanden ist, wird das

Kupferoxydul als Kupferchlorür aufgelöst. Die Auflösung hat eine braune Farbe, welche indessen nur von einer kleinen Menge Kupferchlorid herrührt. Ist die Auflösung des Chlorürs ganz frei davon, so ist sie farblos. Sie verwandelt sich bei Berührung mit der Luft nach und nach in eine Auflösung von Kupferchlorid, und färbt sich endlich grün. Wird weniger Chlorwasserstoffsäure angewandt, so verwandelt sich das Kupferoxydul in ein weifses Pulver, welches Kupferchlorür ist. In der Auflösung des Kupferoxyduls in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure wird durch einen Zusatz von einer gehörigen Menge Wasser Kupferchlorür als weifses Pulver gefällt. Die Auflösung verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine Auflösung von Kali, in geringer Menge zu dieser Auflösung hinzugesetzt, sättigt die freie Säure derselben, wodurch das Kupferchlorür, als ein weifser Niederschlag, gefällt wird, da es nur in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Eine gröfsere Menge von Kali fällt einen gelbbraunen Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyduls ist und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich nicht auflöst. Bleibt dieser Niederschlag sehr lange der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach schwarzbraun, indem sich das Oxydul in Oxyd verwandelt.

Ammoniak, in einem Ueberschusse zur Auflösung des Kupferchlorürs gesetzt, würde mit derselben beim völligen Ausschlufs der Luft eine farblose Flüssigkeit bilden; gewöhnlich aber wird sie schon in den ersten Augenblicken der Vermischung hellbläulich, weil sich beim Zutritt der Luft sogleich etwas Kupferchlorid bildet. Läfst man diese Auflösung an der Luft stehen, so wird sie nach kurzer Zeit dunkelblau. Diese Färbung geht sichtbar von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, und diese ist gewöhnlich schon ganz dunkelblau, während die übrige Flüssigkeit erst hellblau gefärbt ist. In einer Kupferchlorürauflösung, zu der man Ammoniak gesetzt hat, entsteht durch eine Auflösung

von

von Kali ein gelbbrauner Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, wenn die Menge des hinzugesetzten Ammoniaks im Vergleich mit der des Kali's nicht zu grofs ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Kupferoxydulauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxydul.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen eine Kupferoxydulauflösung wie reines Ammoniak, doch entsteht aufserdem noch ein Brausen von entweichender Kohlensäure.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Kupferoxydulauflösungen, wenn diese nicht zu sauer sind, einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxydul, der nach längerer Zeit durch Oxydation blaugrünlich wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Kupferoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxydul hervor, der aber durch längeres Stehen bläulichgrün wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Kupferoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der aber sehr bald rothbraun wird, wenn er in Berührung mit der Luft kommt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Kupferoxydulauflösungen sogleich einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in Kupferoxydulauflösungen, wenn diese mit Ammoniak gesättigt worden sind, einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfür, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Kupferoxy-

dulauflösungen einen braunen Niederschlag von Kupfersulfür hervor.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in einer Kupferoxydulauflösung einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält kein freies Jod.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydulsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Kupferoxydulsalze lösen sich meistentheils in freier Chlorwasserstoffsäure auf. In dieser Auflösung kann das Oxydul leicht durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden. Wie man sich dann von der Gegenwart desselben in der Auflösung überzeugen kann, wird weiter unten, S. 118., gezeigt werden.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Kupferoxydul wie das Kupferoxyd, nur mit dem Unterschiede, dafs, wenn es in Borax oder Phosphorsalz aufgelöst wird, es demselben schon im Anfange in der äufsern Flamme die schmutzig-braune Farbe mittheilt, die bei Anwendung des Kupferoxyds erst durch Behandlung mit der innern Löthrohrflamme entsteht.

---

b. Kupferoxyd, $\dot{C}u$.

Das Kupferoxyd ist pulverförmig und von schwarzer Farbe; es schmilzt bei sehr starker Hitze. Durch Erhitzen mit Kohle oder mit organischen Körpern wird es leicht, entweder zu Kupferoxydul oder zu Kupfer, reducirt. Es löst sich leicht in Säuren auf, selbst nachdem es geglüht worden ist. Die Auflösung hat gewöhnlich eine blaue Farbe; geschah die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, so ist die Farbe der Auflösung smaragdgrün. Das Hydrat des Kupferoxyds ist blau; es verliert indessen schon beim starken Trocknen und bei der Temperatur des kochenden Wassers seinen Wassergehalt und

wird schwarz. Die Salze des Kupferoxyds sind, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, blau oder grün; im wasserfreien Zustande hingegen oft weifs, und einige braun.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen voluminösen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Dieser wird durch Kochen mit überschüssigem Kali schwarz, indem er sich in Kupferoxyd verwandelt. Er setzt sich dann leicht ab. Kocht man eine Kupferoxydauflösung mit wenigerem Kali, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so erhält man keinen schwarzen, sondern einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze.

Ammoniak, in geringer Menge zu Kupferoxydauflösungen gesetzt, bewirkt einen grünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, der aber sehr leicht durch ein Uebermaafs von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Die blaue Farbe dieser Flüssigkeit hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung von Nickeloxyd in Ammoniak (S. 80.), nur ist sie, selbst bei geringeren Mengen von Kupferoxyd, weit dunkler. Selbst wenn eine Kupferoxydauflösung so verdünnt ist, dafs sie farblos erscheint, so wird sie durch einen Ueberschufs von Ammoniak bläulich gefärbt. In einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird durch Zusatz einer Auflösung von reinem Kali in der Kälte sogleich keine Fällung verursacht, sondern erst nach einiger Zeit entsteht dadurch, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt war, ein blauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Kocht man indessen die ammoniakalische Kupferoxydauflösung mit einer Auflösung von Kali, so bildet sich ein schwerer, schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd. Wenn dieser sich vollständig gesetzt hat, so ist die Flüssigkeit, die vorher tief blau erscheint, ganz farblos.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in der Kälte in Kupferoxydauflösungen einen blauen

Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd hervor, der durch's Kochen schwarz wird und sich leicht absetzt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Kupferoxydauflösungen einen hellen, grünlichen Niederschlag, der durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels zu einer hellbläulichen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in geringer Menge einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, der durch eine gröfsere Menge des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Flüssigkeit erscheint dann eben so blau wie eine Kupferoxydauflösung, zu welcher man reines Ammoniak gesetzt hat. — Eine Auflösung von reinem Kali bewirkt hierin beim Kochen ebenfalls einen schwarzen, schweren Niederschlag von Kupferoxyd.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Kupferoxydauflösungen einen grünlichweifsen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxyd hervor, der durch Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird, in welcher durch Zusatz einer Auflösung von Kali beim Kochen ein schwarzer, schwerer Niederschlag von Kupferoxyd hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bildet sogleich in einer neutralen Kupferoxydauflösung einen grünlichweifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxyd.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Kupfereisencyanür, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfereisencyanid, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Galläpfelaufgufs bringt in Kupferoxydauflösungen, wenn sie eisenfrei sind, keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verursacht in

neutralen Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid, der dunkelbraun erscheint, wenn die Menge desselben nur gering ist; in einem Ueberschufs des Fällungsmittels und in Ammoniak löst er sich nicht auf.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt sowohl in neutralen, als auch in sauren Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid, von dem ebenfalls kleine Mengen dunkelbraun erscheinen.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Kupfer aus seinen Auflösungen als einen schwarzen Ueberzug nieder. — Metallisches Eisen fällt das Kupfer mit der diesem eigenthümlichen Farbe. Selbst eine sehr geringe Spur von Kupfer wird aus seinen Auflösungen durch blankes Eisen gefällt, indem es dieses als ein kupferrother Ueberzug bedeckt.

Die Kupferoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür, dessen Farbe erst richtig erkannt werden kann, nachdem die durch freies Jod gefärbte Flüssigkeit davon abgegossen ist. Der Niederschlag löst sich im Uebermaafs des Fällungsmittels auf.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bildet in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von chromsaurem Kupferoxyd, der durch hinzugefügtes Ammoniak sehr leicht zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit aufgelöst wird. In verdünnter Salpetersäure löst er sich ebenfalls leicht auf.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; das schwefelsaure Kupferoxyd bleibt jedoch unzersetzt, wenn die Hitze nicht zu stark ist.

Die Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kupferoxyds lösen sich in freien Säuren auf. In dieser Auflösung erkennt man selbst die kleinsten Mengen Kupferoxyd, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffwasser als Kupfersulfid fällt, und den Niederschlag durch das Löthrohr prüft. — Die saure Auflösung dieser Verbindungen wird durch ein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak blau, wie die Auflösungen anderer Kupferoxydsalze; eine geringere Menge von Ammoniak, so viel als zur Sättigung der Säure nothwendig ist, fällt das unlösliche Kupferoxydsalz aus der Auflösung.

Durch das Löthrohr können die Kupferoxydsalze sehr leicht erkannt werden. In Borax und Phosphorsalz aufgelöst, bilden sie in der äufsern Flamme eine schöne grüne Perle, in der innern Flamme eine schmutzig-braunrothe. Ist die Menge des Kupferoxydsalzes sehr gering, so entsteht die braunrothe Farbe leicht bei einem Zusatz von Zinn. Bei einem geringen Kupfergehalte wird das Boraxglas ohne Zinnzusatz durch die innere Flamme oft durchsichtig rubinroth. Bei einer zu grofsen Menge von Kupferoxyd wird im Borax- und im Phosphorsalze ein Theil durch die innere Flamme desselben zu Metall reducirt. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der innern Flamme ausgesetzt, werden sie reducirt; selbst die kleinsten Spuren eines Kupferoxydsalzes entdeckt man auf diese Weise durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe, nachdem die Kohle abgeschlämmt ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 99.)

Die Kupferoxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt werden. Von Nickelauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kali und gegen Schwefelwasserstoffwasser.

Durch die Gegenwart mehrerer organischer Substanzen in Auflösungen des Kupferoxyds kann dasselbe besonders durch's Kochen zum Theil zu metallischem Kupfer reducirt werden. Dies geschieht besonders durch Zucker. Aber immer erfolgt diese Reduction in neutralen Auflösungen langsam und ist nur unvollständig; schneller und vollständiger geschieht sie indessen in den meisten Fällen bei Gegenwart von freien Alkalien.

Das Verhalten der Kupferoxydauflösungen gegen Reagentien wird durch nicht flüchtige organische Substanzen sehr verändert. Wenn die Auflösung des Kupferoxyds nur wenig durch dieselben gefärbt ist, so wird in ihr durch überschüssig hinzugesetztes Kali kein Niederschlag hervorgebracht; die Flüssigkeit erhält aber dadurch eine blaue Farbe, welche der ähnlich ist, die in Kupferoxydauflösungen durch ein Uebermaafs von hinzugesetztem Ammoniak hervorgebracht wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn weifser Wein, oder eine Zuckerauflösung, oder eine Auflösung von Weinsteinsäure eine nicht unbeträchtliche Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, von Grünspahn oder von einem andern Kupfersalze enthält. Je mehr Kupferoxyd die Auflösung enthält, desto blauer ist dann die Farbe derselben. Wird eine solche blaue alkalische Kupferauflösung gekocht, so wird in den meisten Fällen das Kupferoxyd reducirt, und es entsteht dann ein Niederschlag von gelbbraunem Kupferoxydulhydrat, dessen Farbe indessen oft rothbraun ist. Manchmal wird dadurch das Kupfer fast gänzlich als Oxydul gefällt. Dies geschieht, wenn weifser Wein, der durch ein Kupfersalz verfälscht ist, auf diese Weise behandelt wird; oft bleibt indessen die Flüssigkeit nach dem Kochen blau, und es ist dann nur ein Theil des Kupfers als Kupferoxydul gefällt, wie z. B. bei Zuckerauflösungen, welche Kupferoxyd enthalten; und bisweilen wird durch's Kochen die blaue Flüssigkeit gar nicht verändert, wie z. B. bei Kupferoxydauflösungen, welche Weinsteinsäure enthalten.

Wenn in diesen Flüssigkeiten nur Spuren von Kupferoxyd aufgelöst sind, so kann die Gegenwart desselben durch eine Auflösung von Kali nicht gefunden werden, da dann keine blaue Färbung durch dasselbe hervorgebracht wird, und auch beim Kochen kein Niederschlag von Kupferoxydul entsteht. Auch wenn die kupferhaltige Flüssigkeit durch die organischen Substanzen sehr dunkel gefärbt ist, kann durch eine Auflösung von Kali in derselben keine blaue Farbe hervorgebracht werden; dies ist der Fall bei rothem Weine, der viel Kupferoxyd enthält. Es entsteht dann eine schmutzig-grüne, undurchsichtige Auflösung, und ein Niederschlag von gleicher Farbe; durch's Kochen aber wird rothbraunes Kupferoxydul gefällt.

Setzt man Ammoniak zu einer Kupferoxydauflösung, welche nicht flüchtige organische Substanzen enthält, so mufs die Menge des Kupferoxyds in derselben ziemlich beträchtlich, und die Farbe derselben nicht dunkel sein, wenn dadurch eine blaue Färbung entstehen soll. Enthält z. B. weifser Wein ziemlich viel Kupferoxyd aufgelöst, so wird dieser durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak schmutzig-grün oder braun gefärbt, und nur wenn eine sehr grofse Menge Kupferoxyd in demselben aufgelöst ist, entsteht dadurch eine blaue Flüssigkeit. Wenn die Auflösung des Kupferoxyds durch organische Substanzen dunkel gefärbt ist, so kann in derselben, wenn sie auch ziemlich grofse Mengen von Kupferoxyd enthält, durch ein Uebermaafs von Ammoniak keine blaue Farbe hervorgebracht werden. Rother Wein, welcher Kupferoxyd enthält, wird durch Ammoniak nur schmutzigbraun gefärbt; eine Veränderung, welche der ähnlich ist, welche rother Wein, der frei von Kupferoxyd ist, durch Ammoniak erleidet.

Eins der untrüglichsten Reagentien zur schnellen Entdeckung des Kupferoxyds in solchen Flüssigkeiten, welche viele nicht flüchtige organische Substanzen enthalten, ist

die Auflösung des Kaliumeisencyanürs. Selbst wenn die kleinsten Spuren von Kupferoxyd und sehr beträchtliche Mengen organischer Substanzen in der Auflösung zugegen sind, so entsteht in derselben durch dieses Reagens derselbe charakteristische rothbraune Niederschlag wie in reinen Kupferoxydauflösungen. Es ist hierbei aber nothwendig, daſs die Flüssigkeit entweder neutral, oder etwas sauer, aber nicht alkalisch ist. Man kann auf diese Weise kleine Spuren von Kupferoxyd im weiſsen Weine, in Zuckerauflösungen und andern Auflösungen organischer Substanzen finden; indessen doch nur in solchen Auflösungen, die nicht dunkel gefärbt sind. In dunkel gefärbten Flüssigkeiten, z. B. im rothen Wein, kann man höchstens nur bedeutende Mengen von Kupferoxyd durch Kaliumeisencyanür entdecken.

Am sichersten findet man die kleinsten Spuren von Kupferoxyd in Auflösungen dadurch, daſs man es durch blankes Eisen, z. B. durch eine Messerklinge, als metallisches Kupfer fällt. Es ist hierbei nöthig, daſs die Auflösung neutral oder höchst wenig, aber durchaus nicht stark, sauer sei. Im letztern Falle entwickelt das Eisen aus der Auflösung viel Wasserstoffgas, welches das gefällte Kupfer vom Eisen fortreiſst, so daſs es bei kleinen Mengen keinen Ueberzug auf demselben bilden kann, wodurch es am besten zu erkennen ist. Auch wenn die Flüssigkeiten organische Substanzen jeglicher Art enthalten, und ganz dunkel gefärbt, oder vollkommen undurchsichtig sind, so zeigt sich die geringste Menge Kupferoxyd durch einen kupferrothen Ueberzug auf dem Eisen. Wenn die Flüssigkeit nur sehr kleine Mengen Kupferoxyd enthält, so zeigt sich der Ueberzug von metallischem Kupfer auf dem Eisen erst nach mehreren Stunden. Dieses Mittel ist zur Entdeckung kleiner Mengen von Kupferoxyd noch empfindlicher als Schwefelwasserstoffgas. Denn in Auflösungen, die nur sehr kleine Mengen von Kupferoxyd, und dabei viele organische Substanzen enthalten, giebt

zwar Schwefelwasserstoffwasser, oder in alkalischen Flüssigkeiten Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Gegenwart des Kupferoxyds durch eine braune, nicht schwarze, Färbung zu erkennen; um aber von der Gegenwart des Kupferoxyds sich vollständig zu überzeugen, mufs man das gefällte Schwefelkupfer filtriren, und es durch das Löthrohr auf Kupfer untersuchen. Kleine Mengen von Schwefelkupfer lassen sich aber durch Filtriren schwer oder gar nicht abscheiden, da sie in solchen Flüssigkeiten, die viele organische Substanzen aufgelöst enthalten, sehr lange suspendirt bleiben. Aufserdem werden höchst unbedeutende Spuren von aufgelöstem Kupfer durch Schwefelwasserstoffwasser oft gar nicht mehr deutlich angezeigt, wenn sie noch durch blankes Eisen gefällt werden. Ist übrigens eine Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt, so kann man Schwefelwasserstoffwasser zur Entdeckung von aufgelöstem Kupferoxyd gar nicht anwenden.

Wenn breiartige oder feste organische Substanzen mit kleinen Mengen von Kupferoxyd gemengt sind, so digerirt man sie gewöhnlich mit Salpetersäure, oder in manchen Fällen auch mit verdünnter Schwefelsäure, und untersucht dann die filtrirte Flüssigkeit auf Kupferoxyd. Höchst geringe Spuren von Kupferoxyd kann man aber, wenn sie mit sehr vielen organischen Substanzen gemengt sind, auf diese Weise nicht entdecken. Es ist dann am besten, die Substanz mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali zu mengen, das Gemenge in einem hessischen Tiegel zu glühen, und die geglühte Masse zu zerreiben; es wird dann die Kohle durch Wasser abgeschlämmt, und die Spuren des reducirten Kupfers bleiben im Mörser zurück. Auf diese Weise kann man Kupfer in Speisen finden, die in kupfernen Gefäfsen gekocht worden sind, und im Brodte, wenn dasselbe mit sehr kleinen Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd verfälscht worden ist.

Das Verfahren und die Vorsichtsmaafsregeln, die man,

nach Jacquemyns (Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. XVIII. S. 75.), dabei zu nehmen hat, um mit Sicherheit jede Spur von Kupfer hierbei zu finden, sind folgende: Die Substanz wird mit so vielem Wasser angerührt, daſs man einen weichen Teig erhält, zu welchem man das Doppelte des Gewichtes von gepulvertem krystallisirten kohlensauren Natron mengt. Das Gemenge bringt man in einen hessischen Tiegel, erhitzt diesen, nachdem man ihn bedeckt hat, nach und nach, und setzt ihn eine Viertelstunde der Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten pulvert man die verkohlte Masse in einem Achatmörser. Hierbei nimmt man erst einen Theil der Masse, befeuchtet sie mit Wasser, zerreibt sie sehr fein, bringt mehr Wasser in den Mörser, rührt das Ganze mit der Pistille mäſsig um, und gieſst das Flüssige mit Vorsicht ab. Man pulvert dann die übrige Masse, und wiederholt das Abschlämmen der Kohle so lange, bis diese abgeschieden ist, worauf auf dem Boden des Mörsers kleine metallisch-glänzende Schuppen zurückbleiben, welche die Farbe des Kupfers haben. — Nimmt man hierbei weniger kohlensaures Natron, so wird zwar das Kupferoxyd reducirt, bleibt dann aber so fein zertheilt, daſs es mit der Kohle weggeschlämmt werden kann. Auch ist es nöthig, den Tiegel gut roth glühen zu lassen, weil auch dadurch die Theilchen des reducirten Kupfers sich besser vereinigen können. Um zu verhindern, daſs in der Hitze nicht ein Theil des kohlensauren Alkali's in den Boden des Tiegels dringt und die Masse desselben angreift, legt man auf den Boden ein Stück der auf Kupfer zu untersuchenden Substanz, welche nicht mit kohlensaurem Alkali gemengt ist. Statt des Achatmörsers darf man keinen Mörser von Porcellan oder von Steingut anwenden.

Nach Kuhlmann (Poggendorff's Annalen, Bd. XXI. S. 447.) bestimmt man kleine Mengen von Kupferoxyd in einem mit einem Kupferoxydsalze vergifteten Brodte am besten auf die Weise, daſs man eine

Digitized by Google

Menge von ungefähr 200 Grammen desselben in einer Platinschale zu Asche verbrennt. Man übergiefst dieselbe in einer Porcellanschale mit so viel Salpetersäure, dafs dieselbe mit der Asche einen dünnen Brei bildet, und erhitzt das Gemenge so lange, bis der gröfste Theil der freien Säure verdunstet ist. Die Masse wird in Wasser aufgelöst und filtrirt. In der vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit findet man leicht das durch die Salpetersäure aufgelöste Kupferoxyd. Kuhlmann schlägt dazu eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor, nachdem im letzteren Falle die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und filtrirt worden ist. Besser ist es aber, das in der salpetersauren Flüssigkeit aufgelöste Kupferoxyd nach gehöriger Verdünnung mit Wasser vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Kupfersulfid zu fällen, und dasselbe vor dem Löthrohre näher zu untersuchen.

Bei dieser Methode ist das Verbrennen des Brodtes zu Asche eine sehr langwierige Arbeit. Man erleichtert dieselbe, wenn man sich flacher Platinschalen bedient, die einen leichten Zutritt der Luft beim Verbrennen ungehindert gestatten.

Bei Untersuchungen von Weifsbrodt, das man durch ein Kupferoxydsalz vergiftet glaubt, dient als ein gutes vorläufiges Prüfungsmittel eine Auflösung von Kaliumeisencyanür. Befeuchtet man mit derselben ein solches Brodt, so zeigt sich die Gegenwart des Kupferoxyds durch eine rosenrothe Färbung. Bei Schwarzbrodt hingegen würde eine schwache Farbenveränderung nur schwer zu entdecken sein.

25. Silberoxyd, $\dot{A}g$.

Im reinen Zustande bildet das Silberoxyd ein graubraunes Pulver, welches im Sonnenlicht sich schwarz färbt, und unter Sauerstoffgasentwickelung durch Rothglühhitze zu Silber reducirt wird. Das Oxyd löst sich leicht in

Salpetersäure und einigen andern Säuren auf. — Die Salze des Silberoxyds sind farblos, werden aber durch's Sonnenlicht geschwärzt; gegen dasselbe geschützt, behalten sie ihre weifse Farbe.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Silberoxydsalze einen hellbraunen Niederschlag von Silberoxyd hervor, der im Ueberschufs des Fällungsmittels *nicht* auflöslich ist, aber durch hinzugefügtes Ammoniak aufgelöst wird.

Ammoniak bewirkt, in sehr kleiner Menge zu Auflösungen von neutralen Silberoxydsalzen gesetzt, einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, der mit grofser Leichtigkeit durch mehr Ammoniak aufgelöst wird. Enthält die Silberoxydauflösung freie Säure, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag. — In einer Silberoxydauflösung, zu der Ammoniak im Ueberschufs gesetzt worden ist, bewirkt eine Auflösung von reinem *Kali* einen weifsen Niederschlag, wenn der Ueberschufs des Ammoniaks nur sehr gering war.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der in Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der sich in Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der auflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von basisch phosphorsaurem Silberoxyd, der in Ammoniak auflöslich ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. —

Digitized by Google

War das phosphorsaure Natron vor dem Versuche stark geglüht, und dann in Wasser aufgelöst worden, so bewirkt diese Auflösung in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd, welcher ebenfalls in Ammoniak auflöslich ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist dann neutral.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in neutralen Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd hervor, der in Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Silbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Silberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Silbereisencyanid, der sehr viele Aehnlichkeit mit dem Niederschlage hat, der durch Ammoniak in Eisenoxydauflösungen hervorgebracht wird.

Galläpfelaufgufs bringt in Silberoxydauflösungen keine Fällung hervor. Durch längeres Stehen, schneller durch's Erhitzen, wird aus der Auflösung das Silber metallisch als schwarzes Pulver abgeschieden, oder überzieht als metallisch-schwarze Haut die Wände des Glases.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in Silberoxydsalzauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, der unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels und im Ammoniak ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in neutralen, sauren und ammoniakalischen Silberoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Silber aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Zunächst dem Zink ist das reducirte Silber schwarz, entfernt davon weifs.

Die Silberoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen selbst in sehr verdünnten Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor. Wenn die Auflösung nur höchst wenig Silberoxyd enthält, so setzt sich der Niederschlag langsam ab, und ertheilt dann der Flüssigkeit eine weifse, opalisirende Färbung; in gröfseren Mengen ist er käseartig-flockig. In verdünnten Säuren ist dieser Niederschlag unlöslich. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst besonders beim Erhitzen etwas von ihm auf; durch Zusatz von Wasser wird indessen das aufgelöste Chlorsilber vollständig niedergeschlagen. Ammoniak löst den Niederschlag des Chlorsilbers auf; durch Uebersättigung, vermittelst verdünnter Säuren, wird es aus dieser Auflösung wiederum gefällt. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, verliert es sehr bald die weifse Farbe und wird auf der Oberfläche grau oder vielmehr violett. Durch die Beimengung einer sehr kleinen Menge von Quecksilberchlorür verliert es indessen die Eigenschaft, durch's Sonnenlicht gefärbt zu werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Jodsilber, der einen Stich in's Gelbe hat. In Ammoniak löst sich dieser nur sehr unbedeutend auf; die gelbliche Farbe desselben wird aber dadurch in eine weifse verwandelt. In einem Ueberschufs einer Auflösung von Jodkalium ist er hingegen löslicher. In verdünnter Salpetersäure ist der Niederschlag des Jodsilbers unlöslich.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht zu verdünnten Silberoxydauflösungen einen dunkelrothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd, der in verdünnter Salpetersäure, in Ammoniak und in vielem Wasser auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxy-

Digitized by Google

dul verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen eine weifse Fällung von metallischem Silber.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, dafs sie eine klare Flüssigkeit bildet, bewirkt einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber, wenn sie in geringer Menge zu einer Silberoxydauflösung gesetzt wird. Wenn man indessen eine gröfsere Menge von Zinnchlorür hinzufügt, so wird das Silber reducirt und als braunschwarzes Pulver gefällt, welches ein nur geringes Volumen einnimmt.

Die weifsen oder wenig gefärbten Niederschläge des Silbers zeichnen sich dadurch noch besonders aus, dafs sie sich sehr bald auf der Oberfläche schwärzen, wenn sie im feuchten Zustande dem Licht ausgesetzt werden. Am leichtesten geschieht dies bei dem Niederschlage, der in Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure und Chlormetallauflösungen entsteht; wenig oder fast gar nicht geschieht es bei den Niederschlägen, die durch Auflösungen von Jodkalium und phosphorsaurem Natron in Silberoxydauflösungen bewirkt werden.

Die in Wasser auflöslichen Silberoxydsalze werden durch's Glühen zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Silberoxydsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Silberoxyds werden fast alle von Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung erkennt man die Gegenwart des Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, da hierdurch der in Säuren unlösliche Niederschlag von Chlorsilber gefällt wird.

Vor dem Löthrohre lassen sich die Silberoxydsalze sehr bald zu metallischem Silber reduciren, wenn sie vorher mit Soda gemengt sind; hierdurch können sie leicht erkannt werden. In Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme aufgelöst, geben sie opalfarbenes Glas.

(Ber-

Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 101.)

Die Silberoxydauflösungen können sehr leicht an dem Niederschlage erkannt werden, der in ihnen durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt wird, da dieser sich vor allen andern dadurch unterscheidet, dafs er in Ammoniak auflöslich, und in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen geschieht die Fällung der Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure ungehindert.

26. Quecksilberoxyde.

a. Quecksilberoxydul, $\dot{H}g$.

Das Oxydul des Quecksilbers ist im reinen Zustande schwarz. Durch sehr gelindes Erhitzen wird es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd verwandelt; durch stärkere Hitze wird auch letzteres in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. Bei Behandlung mit mehreren Säuren, und besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, zerfällt das Oxydul ebenfalls sehr oft in metallisches Quecksilber und in Oxyd. Die Auflösung des Oxyduls erhält man am besten, wenn man einen Ueberschufs des Metalls mit Salpetersäure behandelt. — Die neutralen Salze des Quecksilberoxyduls sind weifs. Im basischen Zustande sind sie oft gelblich. Einige derselben lösen sich nur theilweise in Wasser auf, indem ein saures Salz aufgelöst wird, und ein basisches ungelöst zurückbleibt. Von dieser Art ist das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul.

Die Quecksilberoxydulauflösungen verhalten sich gegen die Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in denselben einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor,

Digitized by Google

der unlöslich in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels ist.

Ammoniak bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der unlöslich in einem Uebermaafse von Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen schmutziggelben Niederschlag, der durch Kochen schwarz wird, und in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels fast auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verursacht einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul, der durch Kochen, unter Entweichung von Kohlensäuregas, schwarz gefärbt wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt in geringer Menge einen grauen, in gröfserer Menge einen schwarzen Niederschlag in Quecksilberoxydulauflösungen hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in ihnen ebenfalls einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Quecksilberoxydul.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Quecksilbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilbereisencyanid hervor, der aber nach längerer Zeit weifs wird.

Galläpfelaufgufs bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen hellgelblichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verursacht in Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür, der unauflöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels und im Ammo-

niak ist. In einer Auflösung von reinem Kali löst er sich auf, mit Zurücklassung von einem schwarzen Pulver, das metallisches Quecksilber ist, und als solches durch die Lupe erkannt werden kann, wenn es auf ein Filtrum von Löschpapier gebracht und mit einem Glasstabe gerieben wird. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Uebersättigung, vermittelst einer Säure, schwarzes Quecksilbersulfid gefällt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen oder sauren Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür hervor, auch wenn weit weniger Schwefelwasserstoffgas angewandt wird, als zur völligen Zersetzung der Quecksilberoxydulauflösung nothwendig ist.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Quecksilber metallisch als einen grauen Ueberzug, welcher ein Amalgam von Zink und Quecksilber ist.

Die Quecksilberoxydulauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen, selbst in den kleinsten Mengen zu Quecksilberoxydulauflösungen hinzugefügt, einen weißsen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, der in einfachen Säuren unlöslich ist, und durch Ammoniak in einen schwarzen Niederschlag verwandelt wird.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen grünlichgelben Niederschlag von Quecksilberjodür, der durch einen gröfseren Zusatz des Fällungsmittels schwärzlich gefärbt wird, und in einem Ueberschufs desselben sich auflöst.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul.

Ein Tropfen einer Quecksilberoxydulauflösung auf blankes Kupfer getröpfelt, und nach einiger Zeit mit

Digitized by Google

Papier auf demselben gerieben, hinterläfst eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer, die durch Glühen verschwindet.

Die Quecksilberoxydulsalze, die in Wasser auflöslich sind, werden durch's Glühen verflüchtigt, und erleiden dabei eine Zersetzung. Dasselbe ist auch der Fall bei den meisten von den im Wasser unlöslichen Quecksilberoxydulverbindungen. Quecksilberchlorür und -bromür verflüchtigen sich unzersetzt.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyduls werden gröfstentheils von verdünnter Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung entsteht durch Chlorwasserstoffsäure ebenfalls der weifse Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich in Ammoniak nicht auflöst, sondern dadurch schwarz wird.

Werden Quecksilberoxydulsalze in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit trockner Soda, oder andern basischen Substanzen, gemengt und durch die Flamme des Löthrohrs geglüht, so sublimirt Quecksilber als ein grauer Anflug, in welchem sehr leicht, bei Berührung mit einem Glasstäbchen, sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. Hierdurch können die kleinsten Mengen von Quecksilberoxydulsalz entdeckt werden. Wenn indessen Quecksilberchlorür oder -bromür mit sehr trockner Soda auf diese Weise behandelt wird, so kann ein bedeutender Theil desselben unzersetzt von der Soda durch Erhitzung verflüchtigt werden. Man vermeidet dies, wenn das Gemenge des Quecksilberchlorürs oder -bromürs mit der Soda vor der Erhitzung sehr wenig befeuchtet worden ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 101.)

Die Quecksilberoxydulsalze können in ihren Auflösungen durch das Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure sehr leicht erkannt werden, da der hierdurch entstehende

Niederschlag in verdünnten Säuren *unlöslich ist*, und durch Ammoniak in einen schwarzen verwandelt wird, wodurch er sich von dem durch Chlorwasserstoffsäure in Silberoxydauflösungen hervorgebrachten unterscheidet. Auf trocknem Wege kann man sich sehr leicht durch die Darstellung von Quecksilberkugeln, vermittelst Soda, von der Gegenwart des Quecksilbers überzeugen.

---

b. Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}$.

Das Oxyd des Quecksilbers ist im reinen Zustande gewöhnlich krystallinisch, und hat dann eine ziegelrothe Farbe; durch sehr feines Pulvern wird es gelblich. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich. Bei schwacher Hitze färbt es sich schwarz und nimmt beim Erkalten die ziegelrothe Farbe wieder an. Durch stärkere Hitze wird es in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. Durch eine lange Einwirkung des Lichtes wird es auf der Oberfläche etwas geschwärzt. Ist das Quecksilberoxyd mit Mennige verunreinigt, so bleibt, wenn es in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre so lange erhitzt wird, bis die Zersetzung des Quecksilberoxyds vollständig geschehen ist, geschmolzenes Bleioxyd zurück; — ist das Quecksilberoxyd hingegen mit Ziegelmehl verfälscht, so bleibt dieses beim Erhitzen des Oxyds unverändert zurück. Das Quecksilberoxyd löst sich in Säuren leicht auf. Ist es mit Mennige verfälscht, *so bildet sich* bei der Auflösung in Salpetersäure braunes *Bleioxyd* (S. 102.), wodurch die Verfälschung leicht *erkannt* werden kann. — Die neutralen Salze des Quecksilberoxyds sind farblos; die basischen Salze oft gelblich.

Eine Auflösung von **Kali**, in einem Ueberschufs zu Auflösungen der Quecksilberoxydsalze gesetzt, bewirkt in ihnen einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxydhydrat, der unlöslich in dem Fällungsmittel ist, wenn dasselbe in noch gröfserer Menge hinzugefügt wird. Wird eine zu geringe Menge Kali zur Quecksilberoxydauflösung

Digitized by Google

gesetzt, so ist der Niederschlag mehr rothbraun und besteht aus einem basischen Salze. — Enthält die Quecksilberoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so entsteht durch Kali ein weifser Niederschlag, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, wie der, welcher in Quecksilberchloridauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird. — Wenn die Quecksilberoxydauflösung sehr viel freie Säure und nur wenig Quecksilberoxyd enthält, so wird durch einen Ueberschufs von Kali entweder kein, oder erst nach längerer Zeit ein geringer Niederschlag bewirkt.

Ammoniak giebt in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich in einem Uebermaafse von Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der unlöslich im überschüssig zugesetzten einfach kohlensauren Kali ist, und durch dieses Uebermaafs des Fällungsmittels seine Farbe nicht verändert. Er besteht aus einem basischen Quecksilberoxydsalze. Ist eine Auflösung von Quecksilberchlorid durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali gefällt worden, so besteht der Niederschlag aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid. Enthält die Quecksilberoxydauflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, so entsteht in derselben durch kohlensaures Kali ein weifser Niederschlag, welcher von derselben Beschaffenheit ist, wie der Niederschlag, der in Quecksilberchloridauflösungen unmittelbar durch Ammoniak hervorgebracht worden ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bildet, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, einen braunrothen Niederschlag in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen. Er besteht aus einem basischen Salze. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird im Anfange durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali nicht getrübt; nach einiger

Zeit setzt sich indessen ein dunkelrothbrauner Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von ähnlicher Beschaffenheit, wie der, welcher in Quecksilberoxydauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in salpetersauren und in schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd; in einer Quecksilberchloridauflösung hingegen entsteht dadurch nur eine sehr geringe Trübung.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Quecksilberoxyd hervor, in einer Quecksilberchloridauflösung aber keinen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der durch längeres Stehen blau wird, indem sich Berlinerblau bildet, und in der Flüssigkeit Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen gelben, in einer Quecksilberchloridauflösung aber keinen Niederschlag.

Galläpfelaufgufs bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen keine Fällung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet in Quecksilberoxydauflösungen, wenn es in geringer Menge zu denselben gesetzt wird, einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid, der aber durch Schütteln mit dem noch aufgelösten unzersetzten Quecksilberoxydsalze vollständig weifs wird und sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Dieser weifse Niederschlag ist eine

Digitized by Google

Verbindung von Quecksilbersulfid mit dem in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxydsalze. Setzt man nach und nach mehr Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so wird die Farbe des Niederschlages eine Mengung von Weifs und Schwarz. Durch die verschiedenen Mengungen der genannten Verbindung mit Schwefelquecksilber entstehen Niederschläge, welche im Anfange selbst rothbraun erscheinen können. Bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist der Niederschlag vollständig schwarz, und besteht dann, nachdem die genannte Verbindung vollständig durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt worden ist, nur aus Quecksilbersulfid, welches in der Kälte ganz unauflöslich im Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist. Eben so ist es unlöslich in Ammoniak; aber von einer Auflösung von Kali wird es vollständig aufgelöst, wenn man vorher nicht zu wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat. Aus dieser Auflösung wird es durch Uebersättigung vermittelst einer Säure gefällt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verhält sich gegen saure und neutrale Quecksilberoxydauflösungen eben so; doch sind die Erscheinungen damit besser zu beobachten, als mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Metallisches Zink verhält sich gegen Quecksilberoxydauflösungen wie gegen Quecksilberoxydulauflösungen.

Die Quecksilberoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Eine Auflösung von Jodkalium bringt in ihnen einen zinnoberrothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, der aber im überschüssig zugesetzten Jodkalium, so wie in überschüssig vorhandener Quecksilberoxydauflösung und in Chlorwasserstoffsäure, auflöslich ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht sehr verdünnten Quecksilberoxydauflösungen ei-

sen gelbrothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxyd.

Gegen metallisches Kupfer verhalten sich die Auflösungen des Quecksilberoxyds, wie die des Quecksilberoxyduls.

Beim Glühen verflüchtigen sich die im Wasser auflöslichen und darin unauflöslichen Quecksilberoxydsalze, wie die Quecksilberoxydulsalze, und werden dabei zersetzt. Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid verflüchtigen sich unzersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Quecksilberoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyds sind fast alle in Säuren auflöslich. In dieser sauren Auflösung kann man die Gegenwart des Quecksilberoxyds am besten durch sehr allmähliges Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser erkennen, wodurch beim Umschütteln, wenn ein Uebermaafs von unzersetztem Quecksilberoxyd in der Auflösung noch vorhanden ist, ein weifser Niederschlag entsteht, der lange suspendirt bleibt und durch ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser sich in einen schwarzen, schweren Niederschlag verwandelt.

Vor dem Löthrohre lassen sich die Quecksilberoxydsalze, wenn sie mit Soda gemengt sind, wie die Quecksilberoxydulsalze, leicht reduciren. Quecksilberchlorid und -bromid können mit Soda gemengt bei der Erhitzung zum Theil unzersetzt verflüchtigt werden, was man ziemlich vermeiden kann, wenn das Gemenge sehr wenig vor der Erhitzung befeuchtet wird. Wird Quecksilberoxyd, das durch Mennige oder Ziegelmehl verfälscht ist, auf der Kohle durch's Löthrohr erhitzt, so bleibt Blei oder Ziegelmehl auf der Kohle zurück, wodurch diese Verfälschung leicht entdeckt werden kann.

Die Quecksilberoxydsalze können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, da die-

Digitized by Google

ses zu concentrirt ist, besser durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser erkannt und von allen Salzen anderer Oxyde unterschieden werden. Auf trocknem Wege kann man sich leicht durch die Bildung der Quecksilberkugeln von der Gegenwart dieses Metalles überzeugen.

Durch die Gegenwart solcher organischer Substanzen, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen, kann das Verhalten der Auflösungen des Quecksilberoxyds oder Quecksilberchlorids gegen die angeführten Reagentien sehr verändert werden, selbst wenn auch die Flüssigkeit dadurch gar nicht gefärbt ist. Setzt man z. B. Zucker oder organische, nicht flüchtige Säuren zu einer Quecksilberoxydauflösung, so wird in derselben durch überschüssig hinzugethanes Kali sogleich keine Fällung bewirkt, wenn die Auflösung nur wenig Quecksilberoxyd enthält; in einer concentrirten Auflösung desselben entsteht dann ein schmutzig-gelber Niederschlag. In beiden Fällen setzt sich jedoch nach längerer Zeit ein schwerer, schwarzer Niederschlag ab, der Quecksilberoxydul und sehr viel metallisches Quecksilber enthält. Durch Kochen wird dieser schwarze Niederschlag sogleich hervorgebracht. Dieselben Erscheinungen sieht man, wenn statt des Kali's eine Auflösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali angewandt wird. Ohne Zusatz von Alkali würde die Reduction zu metallischem Quecksilber nicht statt gefunden haben. Durch Ammoniak entsteht in solchen Quecksilberoxydauflösungen nur ein weifser Niederschlag, der auch nach längerer Zeit weifs bleibt, und durch's Kochen nur zum Theil eine schwarze Farbe erhält.

Man giebt häufig an, dafs durch Einwirkung von organischen Substanzen auf Quecksilberchloridauflösung Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber erzeugt würde. Dies ist, wenn es statt finden sollte, wohl nur

selten der Fall. Denn nur beim Zusatz von feuerbeständigem Alkali erfolgt vorzüglich eine Reduction des Quecksilberchlorids zu Oxydul und Metall. Oft bildet eine Quecksilberchloridauflösung weiſse Niederschläge in Auflösungen organischer Substanzen, aber diese bestehen gewöhnlich aus einer Verbindung der organischen Substanz mit Quecksilberoxyd, und enthalten kein Quecksilberchlorür, wie dies häufig angenommen wird. Aber durch Zusatz von Alkali werden sie, besonders beim Erwärmen, zu Oxydul und Metall reducirt.

Wenn Quecksilberoxydauflösungen durch organische Substanzen dunkel gefärbt sind, z. B. wenn sie rothen Wein enthalten, so entstehen in denselben durch Auflösungen von Kali sogleich dunkelgefärbte Niederschläge von verschiedenen Farben, die durch's Stehen, oder schneller noch durch Kochen, schwarz werden und Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber enthalten. Weiſser Wein, der viel Quecksilberchlorid aufgelöst enthält, wird durch Kaliauflösung braunroth gefärbt, ohne daſs sich sogleich ein Niederschlag zeigt; erst nach längerer Zeit, oder schneller noch durch Kochen, entsteht eine schmutzig-braunrothe, und endlich eine graue Fällung.

Wenn Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuſs zu Quecksilberoxydauflösungen, die viele organische Substanzen aufgelöst enthalten, gesetzt wird, so entsteht in manchen Fällen keine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber. Der entstehende Niederschlag ist oft nach den verschiedenen organischen Substanzen gelb oder braun gefärbt, und wird erst durch Zusatz von Ammoniak schwarz. Aber selbst wenn sogleich eine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber entsteht, so ist diese in den dunkelgefärbten Flüssigkeiten gewöhnlich schwer zu bemerken. Um sich von der Gegenwart des Quecksilbers bestimmt zu überzeugen, muſs der Niederschlag des Schwefelqueck-

Digitized by Google

silbers filtrirt, getrocknet, und durch's Löthrohr in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, mit Soda gemengt, zu metallischem Quecksilber reducirt werden.

Da aber bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen das Schwefelquecksilber lange suspendirt in der Flüssigkeit bleiben kann, und sich dann nur schwer oder oft auch gar nicht filtriren läfst, so mufs man sich des Schwefelwasserstoffgases nur dann zur Fällung bedienen, wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers sehr bedeutend ist. Um eine geringe Menge Quecksilber in solchen Flüssigkeiten zu entdecken, bedient man sich eines blanken Kupferbleches, welches man in die Auflösung stellt. Die Flüssigkeit mufs neutral oder nicht zu stark sauer sein; aber auch aus einer alkalischen Flüssigkeit kann durch Kupfer das Quecksilber gefällt werden; übrigens kann die Auflösung ganz dunkel gefärbt sein und organische Substanzen jeglicher Art aufgelöst enthalten. Das Kupfer überzieht sich nach einiger Zeit, wenn auch nur die kleinsten Spuren von Quecksilber in der Auflösung enthalten sind, mit einem grauen Ueberzug, der, mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer hervorbringt, die durch geringes Erhitzen wieder verschwindet. Wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers ganz aufserordentlich gering gewesen war, so ist die scheinbare Versilberung auf dem Kupfer weniger deutlich, da dann die eigenthümliche Farbe des Kupfers durchschimmert; in diesem Fall mufs man an einigen Stellen durch Erhitzen die Farbe des Kupfers wieder hervorbringen, wodurch dann die geringe Versilberung an den nicht erhitzten Stellen des Kupfers auffallender wird.

Um in einer Flüssigkeit die kleinsten Spuren von einem aufgelösten Quecksilbersalze zu entdecken, bedient man sich, nach James Smithson (*Annales de Chimie et de Physique, T. XLI. pag.* 92.), folgender Methode: Man umwickelt einen Streifen von reinem Goldblech,

oder einen dickeren Golddraht spiralförmig mit einem dünnen Streifen von Stanniol, und taucht dies in die zu prüfende Flüssigkeit, nachdem man dieselbe durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat. Nach einiger Zeit, bei sehr kleinen Mengen von aufgelöstem Quecksilber nach mehreren Stunden, hat sich dasselbe auf das Gold gefällt und dasselbe gebleicht, wodurch sich seine Gegenwart zu erkennen giebt. Man braucht darauf nur das Gold zu erhitzen, um sich durch die Verflüchtigung des Quecksilbers sicher von der Anwesenheit desselben zu überzeugen; das Gold erhält dadurch seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder.

Obgleich durch diese Methode sich ganz aufserordentlich geringe Mengen von Quecksilber entdecken lassen, so kann sie, nach Orfila, dennoch manchmal irre leiten. Mit der Zeit löst sich etwas vom Zinne auf, das sich wiederum reducirt, und das Gold, auch bei Abwesenheit von Quecksilber, weifs färbt. Wird dasselbe erhitzt, so kann es selbst in diesem Falle manchmal seine gelbe Farbe wieder erhalten. Es ist daher nöthig, das Gold nicht zu erhitzen, sondern es mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren. Rührte die weifse Farbe des Goldes vom reducirten Zinne her, so wird dasselbe von der Säure aufgelöst, und es erhält seine gelbe Farbe wieder; war indessen Quecksilber die Ursache der weifsen Farbe des Goldes, so verschwindet dieselbe durch die Säure *nicht*. Man nimmt dann das Gold aus der Säure, legt es in eine schmale Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, und erhitzt es, wobei sich deutlich ein wenig Quecksilber sublimirt und das Gold wiederum gelb wird.

Diese Reduction des Quecksilbers aus Flüssigkeiten kann mit Vortheil angewandt werden, wenn dieselben viele organische Substanzen aufgelöst enthalten und ganz dunkel gefärbt sind.

Wenn Quecksilberoxyd in breiartigen oder festen

organischen Substanzen enthalten ist, die in Wasser unlöslich sind, so mufs man in manchen Fällen versuchen, ob sie vielleicht durch Ammoniak gelöst werden. So geben z. B. Auflösungen von Quecksilberchlorid mit Auflösungen von Eiweifs einen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, aber durch Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung von Kali, sehr leicht aufgelöst wird. Aus der ammoniakalischen Auflösung läfst sich zwar das aufgelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelquecksilber fällen, doch bleibt dies sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt, und kann fast gar nicht daraus abgesondert werden, um nach dem Trocknen durch's Löthrohr auf einen Quecksilbergehalt untersucht zu werden. Es ist daher besser, in die ammoniakalische Auflösung ein blankes Kupferblech zu stellen, welches das Quecksilber eben so wie aus einer neutralen oder wenig sauren Auflösung metallisch ausscheidet und von demselben überzogen wird, so dafs es eine graue Oberfläche erhält, die durch Reiben mit Papier silberglänzend wird. Selbst kleine Spuren von Quecksilber können hierdurch in der ammoniakalischen Auflösung entdeckt werden. Auch wird man vielleicht auf diese Weise am besten die Gegenwart des Quecksilbers im Blute finden können, wenn dieses damit vermischt sein sollte, da alle Bestandtheile des Blutes in einem Ueberschufs von Ammoniak auflöslich sind.

Statt des Ammoniaks darf bei diesen Versuchen nicht die Auflösung des Kali's angewandt werden. Die Gegenwart des Quecksilbers kann in einer Auflösung von Kali, wenn sie auch vollkommen hell ist, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht gefunden werden, weil das dadurch entstehende Schwefelquecksilber aufgelöst bleibt, wenn eine gehörige Menge von Kali vorhanden ist. (S. 136.) Durch Kupferblech wird das Quecksilber aus einer solchen Auflösung ebenfalls gefällt, aber nicht so gut, wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

Wenn die quecksilberhaltige organische Substanz weder in Wasser noch in Ammoniak löslich ist, so pflegt man wohl sie mit Salpetersäure zu digeriren, um in der salpetersauren Auflösung die Gegenwart des Quecksilbers zu finden. Diese Methode ist aber oft mit Nachtheilen verknüpft, besonders wenn die Menge der organischen Substanz bedeutend, und die des darin enthaltenen Quecksilbers sehr gering ist. Man bedient sich daher in solchen Fällen besser folgender Methode: Man mengt die *trockne* Substanz mit ungefähr dem dritten oder vierten Theile ihres Gewichts von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, und bringt das Gemenge in eine Retorte, die aber damit nur ungefähr bis zum dritten oder vierten Theile ihres Inhalts angefüllt werden darf. Man gieſst dann so viel Wasser hinzu, daſs das Gemenge beim Schütteln der Retorte einen Brei bildet. Hat man eine breiartige Substanz auf Quecksilber zu untersuchen, so mengt man sie mit dem kohlensauren Alkali, und trocknet sie dann bei sehr gelinder Hitze, um die getrocknete Masse in die Retorte schütten zu können. Darauf bringt man den Hals der Retorte vermittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Vorlage nicht ganz luftdicht in Verbindung, und fängt dann an die Retorte nach und nach so stark zu erhitzen, daſs der Boden derselben glühend wird. — Das Erhitzen geschieht, wenn die Menge der zu untersuchenden Substanz nicht bedeutend ist, und man daher den Versuch in einer kleinen Retorte anstellen kann, am besten durch eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge: bei gröſseren Mengen muſs man natürlich Kohlenfeuer anwenden. Die Masse steigt gewöhnlich sehr bedeutend, und man muſs daher sehr darauf achten, daſs sie nicht übersteigt. Nach dem Erkalten sprengt man durch eine Sprengkohle den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung derselben ab, und theilt ihn der Länge nach ebenfalls durch Sprengen mit einer Sprengkohle. Die innere Seite des Halses ist mit zähem braunen em-

pyreumatischen Oele bedeckt. Ungefähr *einen Zoll* von der Wölbung der Retorte entfernt sind dann Quecksilberkügelchen wahrzunehmen. Am sichersten erkennt man dieselben, wenn man mit dem Finger auf der Stelle streicht, wo man die Quecksilberkügelchen zu sehen glaubt; auf dem Finger kann man dann schon durch's bloſse Auge, oder besser durch die Lupe die Kügelchen des Quecksilbers leicht erkennen. Es ist dies nöthig, weil man bei nicht gehöriger Erfahrung leicht kleine Luftbläschen in dem zähen Oele auf dem Glase für Quecksilberkügelchen halten kann. — Wenn nur sehr kleine Mengen Quecksilber in der organischen Substanz enthalten waren, findet man alles in dem Halse der Retorte, und nichts davon in dem empyreumatischen Oele in der Vorlage. Diese Methode giebt genauere Resultate, als man gewöhnlich glaubt. Hat man kein Quecksilber im Halse der Retorte gefunden, so könnte man wohl das Oel in der Vorlage und die Stücke des Retortenhalses mit dem auf ihnen klebenden Oele mit Salpetersäure digeriren, um in der salpetersauren Auflösung das Quecksilber zu suchen; indessen, wenn mit groſser Vorsicht gearbeitet ist und keine Quecksilberkügelchen im Halse der Retorte erhalten worden sind, so wird man wohl selten noch die Gegenwart des Quecksilbers in der salpetersauren Auflösung finden.

Wenn eine trockne organische Substanz mit Quecksilberchlorid gemengt ist, so geht es, um die Gegenwart von letzterem zu erkennen, oft an, dasselbe durch Wasser oder Weingeist auszuziehen. Es ist dann leicht in der wäſsrigen oder weingeistigen Auflösung durch die oben angeführten Reagentien die Gegenwart des Quecksilberchlorids zu erkennen. Man wendet zum Ausziehen des Quecksilberchlorids Wasser an, wenn die organische Substanz darin unlöslich ist, Weingeist hingegen, wenn dieser nicht auf die organische Substanz wirkt. Ist letztere sowohl in Wasser, als auch in Weingeist unlöslich, so wird

wird vorzugsweise letzterer, wegen der weit gröfseren Löslichkeit des Quecksilberchlorids in demselben, als im Wasser, angewandt.

27. Platinoxyde.

a. Platinoxydul, $\dot{Pt}$.

Das Oxydul des Platins ist als Hydrat schwarz; das demselben entsprechende Chlorür ist dunkelbraun. Letzteres ist im Wasser unlöslich, aber löslich in einer Auflösung von Platinchlorid und auch in Chlorwasserstoffsäure. Durch Erhitzen mit Königswasser verwandelt sich das Platinchlorür in Platinchlorid. Die Auflösung des Platinchlorürs in Chlorwasserstoffsäure verhält sich wie die Auflösung des Platinoxyduls in Säuren.

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben, auch wenn sie in einem Ueberschufs hinzugesetzt wird, keinen Niederschlag hervor. Enthält indessen die Auflösung eine geringe Menge von Platinchlorid, so bildet sich ein geringer gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Ammoniak bringt, wenn es in einem Ueberschufs zur Platinchlorürauflösung gesetzt wird, einen grünen krystallinischen Niederschlag von Platinchlorür-Ammoniak hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist wasserhell.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bewirkt in Platinchlorürauflösungen einen bräunlichen Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit absetzt. Die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt braunroth gefärbt, und wird durch längeres Stehen von der Oberfläche aus sehr geschwärzt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in der Platinchlorürauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron

giebt ebenfalls keinen Niederschlag, auch wenn die freie Chlorwasserstoffsäure durch Kali abgestumpft worden ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt auch keine Fällung in Platinchlorürauflösungen hervor.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällungen in der Platinchlorürauflösung.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid giebt ebenfalls keine Fällung in der Platinchlorürauflösung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt einen schwarzen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt in der Platinchlorürauflösung keine Fällung hervor.

Zinnchlorür färbt die Platinchlorürauflösung tief rothbraun, ohne eine Fällung hervorzubringen.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Platinchlorürauflösung anfangs tief rothbraun; nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzer metallisch-glänzender Niederschlag, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen und sauren Platinchlorürauflösungen eine braune Färbung; nach längerer Zeit entsteht indessen ein schwarzer Niederschlag von Schwefelplatin.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in der Platinchlorürauflösung, nachdem sie durch Kali gesättigt worden ist, einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkelbraunrothe Farbe.

Die Auflösungen des Platinchlorürs können besonders leicht an dem charakteristischen grünen Niederschlag erkannt werden, den Ammoniak in ihnen hervorbringt. Die Gegenwart des Platins kann in ihnen leicht dadurch ge-

funden **werden**, dafs sich in ihnen durch's Erhitzen mit **Königswasser** das Platinchlorür in Platinchlorid verwandelt, **welches**, wie weiter unten gezeigt werden wird, leicht **entdeckt** werden kann.

Wenn nicht flüchtige organische Substanzen sich in der Platinchlorürauflösung befinden, so wird diese durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron anfangs nicht verändert, nach einiger Zeit färbt sie sich indessen schwarz. Die Entstehung des charakteristischen grünen Niederschlages in der Platinchlorürauflösung vermittelst Ammoniak wird durch die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen nicht gehindert.

---

b. Platinoxyd, $\ddot{Pt}$.

Das Platinoxyd, das in seinem reinen Zustande wohl nie bei analytischen Untersuchungen vorkommt, ist als Hydrat röthlich braun, wird durch's Erhitzen dunkelbraun oder beinahe schwarz und giebt Wasser ab; bei noch stärkerer Hitze entwickelt es Sauerstoffgas und wird zu metallischem Platin reducirt. Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen von gelber oder rother Farbe. Es hat aber auch ziemlich starke Verwandtschaft zu basischen Körpern, und verbindet sich mit Alkalien. — Das dem Oxyde entsprechende Chlorid bildet eine dunkelrothbraune Salzmasse, die durch Erhitzen bis ungefähr zum *Schmelzpunkte* des Bleies in Platinchlorür, und durch *noch stärkere* Erhitzung in metallisches Platin verwandelt wird, während in beiden Fällen sich Chlorgas entwickelt. Erhitzt man das Chlorid nicht so stark, dafs es sich vollständig in Chlorür verwandelt, so löst es sich vollständig in Wasser mit so dunkelbrauner Farbe auf, dafs die Auflösung undurchsichtig erscheint. Es ist dies eine Auflösung des Platinchlorürs in Platinchlorid.

Das Chlorid löst sich mit dunkelbrauner Farbe in Wasser und auch in Alkohol auf. Die Farbe der Auf-

lösung hat Aehnlichkeit mit der von einer Auflösung des neutralen Eisenchlorids. Sie ist bei so grofser Verdünnung, dafs sie selbst mit einer Auflösung von Chlorkalium keine Fällung erzeugt, noch ziemlich stark gefärbt. Die Auflösung im Wasser verhält sich gegen Reagentien eben so, wie die Auflösung des Platins in Königswasser, welche Platinchlorid enthält.

Eine Auflösung von Kali bringt in dieser einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Kali in Chlorkalium zu verwandeln. Der Niederschlag ist in freien Säuren nicht merklich auflöslich, aber in einem Uebermaafse von Kali löst er sich beim Erhitzen auf, und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder aus; durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure entsteht der Niederschlag wieder. Nur durch eine sehr grofse Menge Wasser löst er sich auf.

Ammoniak bewirkt in Platinchloridauflösungen, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Ammoniak in Chlorwasserstoff-Ammoniak zu verwandeln, einen ähnlichen gelben Niederschlag, wie Auflösungen von Kali, der durch freie Säure nicht aufgelöst wird. Nur durch eine sehr grofse Menge Wasser löst er sich auf. Er besteht aus einer Verbindung von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak. In einem Ueberschufs von Ammoniak löst er sich beim Erhitzen auf, und in dieser Auflösung entsteht durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali giebt in den Platinchloridauflösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Kali in Chlorkalium zu verwandeln. Durch ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali wird dieser Niederschlag auch beim Erhitzen nicht aufgelöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Platinchloridauflösungen in der Kälte keine Fällung, selbst wenn sie lange damit in Berührung bleibt. Wird indessen das Ganze längere Zeit gekocht, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Platinoxyd-Natron.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Platinchloridauflösungen, wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali. Der entstehende gelbe Niederschlag besteht aus der Verbindung von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Platinchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt ebenfalls keinen Niederschlag in Platinchloridauflösungen hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Platinchloridauflösungen einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, während sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid verhält sich gegen Platinchloridauflösungen, wie eine Auflösung von Kaliumeisencyanür.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Platinchloridauflösungen keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Platinchloridauflösungen einen starken, gelbröthlichen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt keine Fällung in Platinchloridauflösungen hervor.

Zinnchlorür färbt die Platinchloridauflösungen tief dunkel braunroth, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Platinchloridauflösungen ebenfalls tief dunkel braunroth, und bewirkt einen braunen Niederschlag von hellerer Farbe. Durch Erhitzen der Flüssigkeit erhält das Glas einen metallischen Ueberzug.

Galläpfelaufgufs bringt keinen Niederschlag in Platinchloridauflösungen hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in sauren und neutralen Platinchloridauflösungen im Anfange nur eine Bräunung; nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Platinchloridauflösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkelbraunrothe Farbe.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Platin aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver.

Durch's Glühen werden die Verbindungen des Platinoxyds und des Platinchlorids zerstört; sie hinterlassen metallisches Platin, während die Säure, wenn sie flüchtig ist, und der Sauerstoff oder das Chlor gasförmig entweichen. War in den Platinchloridverbindungen ein Chlormetall enthalten, das nicht flüchtig ist und durch Erhitzen nicht zerstört wird, so bleibt dieses nach dem Erhitzen mit fein zertheiltem Platin gemengt zurück.

Die Auflösungen der Platinoxydverbindungen und des Platinchlorids röthen das Lackmuspapier; aber die Auflösungen der Verbindungen des Platinchlorids mit andern Chlorverbindungen lassen das blaue Lackmuspapier unverändert.

Um in den im Wasser unlöslichen Verbindungen des Platins die Gegenwart desselben zu finden, mufs man durch Glühen das Platinoxyd oder Platinchlorid zu metallischem Platin reduciren. Man löst dies in Königswasser auf, und kann sich von der Gegenwart des Platins in dieser Auflösung durch die angeführten Reagentien leicht überzeugen.

Durch die Flamme des Löthrohrs werden die Platinverbindungen reducirt und theilen den Flüssen keine Farbe mit.

Die Verbindungen des Platinoxyds und Platinchlorids können in ihren Auflösungen sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Kali und gegen Ammoniak erkannt, und von allen andern Substanzen unterschieden werden. Ist die Auflösung des Platins in Königswasser sehr sauer, so braucht man nur reines oder kohlensaures Kali oder Ammoniak hinzuzufügen, um den gelben Niederschlag zu erhalten; ist sie neutral, so mufs man entweder eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzen, oder die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer machen.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wenn sie nicht in zu grofser Menge in der Platinauflösung zugegen sind, hindert nicht die Fällung des gelben Niederschlags durch Kali; wenn indessen eine zu grofse Menge organischer Substanzen zugegen ist, so wird die Auflösung beim Zusatz von Kali nach längerem Stehen ganz schwarz gefärbt, und man kann die Erzeugung des Kaliumplatinchlorids nicht deutlich bemerken. — Hat man die Auflösung von einer Platinchloridverbindung, welche Alkohol enthält, längere Zeit bei gelinder Hitze digerirt, bei welcher der Alkohol fast ganz verjagt worden ist, so wird in der nun wäfsrigen Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein weifser voluminöser Niederschlag, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, erzeugt, dessen Menge sich durch längeres Stehen vermehrt. Da in Auflösungen von Platin, welche keine organische Substanzen enthalten, durch Quecksilbercyanid kein Niederschlag entsteht, so könnte in diesem Falle das Platin mit Palladium verwechselt werden. Glüht man indessen den entstandenen Niederschlag nach dem Trocknen, so verwandelt er sich in metallisches Platin, das, in Königswasser gelöst, durch die Reagentien leicht erkannt und vom Palladium unterschieden werden kann.

28. Palladiumoxyde.

a. Palladiumoxydul, $\dot{P}d$.

Das Oxydul des Palladiums ist als Hydrat dunkelbraun; durch Erhitzen verliert es sein Wasser und wird schwarz. Eine Auflösung des Oxyduls bildet sich, wenn Palladium in Salpetersäure, in welcher es etwas schwerlöslich ist, aufgelöst wird. Das dem Oxydul entsprechende Chlorür erzeugt sich, wenn Palladium mit Königswasser, in welchem es sich sehr leicht auflöst, behandelt wird. Die Auflösung ist braunroth und hat hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit mit der Auflösung des Platinchlorids, nur ist sie weit dunkler als letztere. Gegen viele Reagentien verhält sich die Palladiumchlorürauflösung, wenn sie nicht zugleich etwas Palladiumchlorid enthält, auf eine andere Weise, wie die Auflösung des Palladiums in Salpetersäure.

Eine Auflösung von Kali bringt in Palladiumoxydul- und -chlorürauflösungen einen starken gelbbraunen Niederschlag von einem basischen Palladiumoxydulsalze hervor, der sich in einem Ueberschufs von Kali auflöst.

Ammoniak bewirkt in der salpetersauren Palladiumoxydulauflösung keinen Niederschlag; durch ein Uebermaafs des Ammoniaks wird die Auflösung entfärbt. In der Auflösung des Palladiumchlorürs entsteht durch Ammoniak ein starker, fleischrother Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak. Durch einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak wird dieser sogleich nicht aufgelöst; läfst man aber das Ganze längere Zeit stehen, so erfolgt eine vollständige, ganz farblose Auflösung. Ist die Auflösung bläulich gefärbt, so enthielt die Palladiumchlorürauflösung gewöhnlich Kupferchlorid.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat hervor, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Wird aber dann das Ganze gekocht, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel und setzt einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt einen braunen Niederschlag in Palladiumauflösungen hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat, der sich in geringerer Menge in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst. Setzt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, um den Niederschlag aufzulösen, so entsteht in der Auflösung durch einen Ueberschufs von hinzugesetzter Auflösung von kohlensaurem Natron keine Fällung, kocht man aber darauf das Ganze, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel und setzt einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Palladiumauflösungen wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in Palladiumauflösungen, wenn sie nicht möglichst neutral sind, keinen Niederschlag. Die Auflösung eines neutralen oxalsauren alkalischen Salzes bringt in neutralen Palladiumauflösungen eine gelbbraune Fällung hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Palladiumauflösungen im Anfange keine Veränderung; nach sehr langer Zeit bildet sich eine dicke, steife Gallerte.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Palladiumauflösungen ebenfalls im Anfange keine Fällung hervor, nach sehr langer Zeit bildet sich indessen eine Gallerte.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Palladiumauflösungen einen gelblichweifsen, gelatinösen Niederschlag, der durch's Stehen fast ganz weifs wird. In einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure ist er löslich. In etwas sauren Palladiumauflösungen erfolgt der

Niederschlag durch Quecksilbercyanid erst nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Palladiumoxydulauflösungen keinen Niederschlag, in einer Palladiumchlorürauflösung hingegen einen starken schwarzen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in etwas verdünnten Palladiumauflösungen keine Fällung, in concentrirten einen geringen schwarzen Niederschlag.

Zinnchlorür giebt in Palladiumauflösungen einen schwarzen metallischen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt ist.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt einen schwarzen Niederschlag in Palladiumauflösungen hervor, während die Flüssigkeit dunkel gefärbt wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in neutralen oder sauren Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Eine Stange Zink fällt das Palladium metallisch aus seinen Auflösungen als ein schwarzes Pulver.

Durch's Glühen werden die meisten Verbindungen des Palladiums auf eine ähnliche Weise wie die des Platins zerstört. — Da auch die im Wasser unlöslichen Palladiumverbindungen auf dieselbe Weise zersetzt werden, so kann man in ihnen die Gegenwart des Palladiums leicht erkennen, wenn man das durch Glühen reducirte metallische Palladium auf die Weise prüft, wie es später in diesem Bande des Werkes wird angeführt werden, wenn von dem Verhalten der einfachen Körper gegen die Auflösungsmittel derselben die Rede sein wird, oder auch,

indem man es in Salpetersäure oder in Königswasser auflöst, und dann die Auflösung durch Reagentien auf Palladium prüft.

Das Palladium wird in seinen Auflösungen am besten durch das Verhalten gegen eine Auflösung von Quecksilbercyanid erkannt. Hierdurch kann die Auflösung desselben besonders auch von der Auflösung des Platinchlorids unterschieden werden, mit welcher sie hinsichtlich der Farbe sehr viele Aehnlichkeit hat; es ist indessen zu bemerken, daſs unter gewissen Umständen die Platinchloridauflösung ebenfalls durch Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden kann (S. 151.). Uebrigens kann das Palladium aus seinen Verbindungen leicht metallisch dargestellt werden, und in diesem Zustande gut von andern, ihm ähnlichen Metallen unterschieden werden, wie in der Folge wird gezeigt werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung des Palladiumoxyduls aus seinen Auflösungen durch Kali, aber nicht die durch Quecksilbercyanid.

---

b. Palladiumoxyd, $\ddot{P}d$.

Die Existenz dieses Oxyds ist erst durch Berzelius Untersuchungen dargethan worden. Das demselben entsprechende Palladiumchlorid ist in sehr geringer Menge in Auflösungen des Palladiums in Königswasser enthalten; wenn aber diese Auflösungen anhaltend erhitzt worden sind, so fehlt es gewöhnlich ganz in ihnen. Es bildet mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak Verbindungen, die wie die entsprechenden Verbindungen des Platinchlorids sehr schwerlöslich in Wasser und in Alkohol sind, und eine zinnoberrothe oder braunrothe Farbe haben. Die Farbe der Palladiumchloridauflösung ist tief

dunkelbraun; wenn sie erwärmt wird, so entweicht Chlorgas, und es bildet sich Palladiumchlorür. Dies ist ein leichtes Kennzeichen, dasselbe von Auflösungen von Platinchlorid und Iridiumchlorid zu unterscheiden, mit welchen es hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat.

29. Rhodiumoxyde.

a. Rhodiumoxydul, $\dot{R}$.

Das Oxydul des Rhodiums, so wie das demselben entsprechende Rhodiumchlorür, ist im reinen Zustande beinahe noch unbekannt; beide sind von Berzelius vorzüglich nur in ihren Verbindungen mit Oxyd und Chlorid gefunden worden.

---

b. Rhodiumoxyd, $\dddot{R}$.

Das Oxyd des Rhodiums ist schwarz; das Hydrat desselben, das seinen Wassergehalt hartnäckig behält und ihn erst durch langes Glühen verliert, hat eine graugrüne Farbe. Das Oxyd bildet sich, wenn Rhodiummetall, welches für sich unauflöslich in Königswasser ist, mit Platin gemengt, in demselben gelöst wird; ferner bildet es sich, wenn Rhodium im pulverförmigen Zustande mit Kali und etwas Salpeter gemischt, und bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird; endlich auch noch, wenn Rhodium lange an der Luft geglüht wird, doch enthält dann das Oxyd noch Oxydul. Das Rhodiumoxyd wird durch Erhitzen mit kohlehaltigen Körpern, oder durch Behandlung mit Wasserstoffgas reducirt. Durch Glühen wird das Rhodiumoxyd unlöslich in Säuren; es läfst sich indessen wieder auflösen, wenn man es mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel schmilzt, und darauf die geschmolzene Masse, welche röthlich, beim völligen Erkalten aber gelb erscheint, mit Wasser behandelt. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe. Auch das Rhodiummetall kann auf diese Weise aufgelöst werden; doch wird

es, nach **Fischer**, auch durch Schmelzen mit sauren phosphorsauren Salzen oder mit Phosphorsäure gelöst.

Das dem Rhodiumoxyd entsprechende Chlorid bildet rosenrothe Verbindungen mit alkalischen Chlormetallen, die sich in Wasser mit rosenrother Farbe auflösen. Wird Rhodiumoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so hat die Auflösung eine gelbe Farbe; die Farbe derselben wird erst roth, wenn sie gekocht oder bis zur Trocknifs abgedunstet wird. Auch die Auflösung des Rhodiumoxydhydrats in Schwefelsäure ist gelb. Versetzt man indessen eine solche Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und dampft sie ab, so wird die Farbe der Flüssigkeit röther; die zur Trocknifs abgedampfte Masse ist rosenroth und löst sich in Wasser zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf, die bei keinem Grade der Verdünnung gelb erscheint.

Die Auflösung der Rhodiumoxydsalze, oder der denselben entsprechenden Chloridverbindungen, verhält sich zu den Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von **Kali** bewirkt in derselben keinen Niederschlag; durch's Kochen entsteht indessen eine gelatinöse, braungelbe Fällung von Rhodiumoxydhydrat.

Ammoniak bringt in derselben, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, einen starken gelblichen Niederschlag von Rhodiumoxyd-Ammoniak hervor, der in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist. Die Lösung hat eine gelbe Farbe.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Kali** bewirkt zuerst keine Fällung; nach einiger Zeit setzt sich indessen ein gelblicher Niederschlag von Rhodiumoxydhydrat ab.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Natron** verhält sich eben so.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Ammoniak** bringt sogleich keinen Niederschlag hervor; nach sehr langer Zeit setzt sich indessen ein gelblicher Niederschlag von Rhodiumoxyd-Ammoniak ab.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in der Rhodiumoxydauflösung keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure ebenfalls nicht.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen keine Fällungen in Rhodiumoxydauflösungen hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von Zinnchlorür färbt die rothe Rhodiumoxydauflösung dunkelbraun, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Rhodiumoxydauflösung sehr dunkel, und bringt endlich darin einen geringen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in der Rhodiumoxydauflösung sogleich keinen Niederschlag hervor; später bildet sich eine braune Fällung von Schwefelrhodium, ohne dafs jedoch die über derselben stehende Flüssigkeit entfärbt wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der Rhodiumoxydauflösung einen braunen Niederschlag von Schwefelrhodium, der im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Rhodium aus seiner Auflösung metallisch als einen schwarzen Niederschlag auf dem Zinke nieder.

Die Rhodiumoxydauflösungen zeichnen sich durch die rosenrothe Farbe aus, die sie erhalten, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, darauf bis zur Trocknifs abdunstet, und die trockne Masse in Wasser auflöst. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien, und besonders gegen Ammoniak, können sie von den Auflösungen des Platins und von denen anderer Substanzen unterschieden

werden. Im festen Zustande kann das Rhodium in seinen Verbindungen dadurch leicht erkannt werden, dafs diese bei der Behandlung mit Wasserstoffgas metallisches Rhodium geben, das unlöslich in Königswasser ist, aber sich beim Schmelzen in zweifach schwefelsaurem Kali auflöst. Man braucht deshalb nur etwas vom reducirten Rhodium in einer Glasröhre von etwas starkem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit zweifach schwefelsaurem Kali zu mengen, und das Gemenge über einer *Spiritus*lampe mit doppeltem Luftzuge zu schmelzen, um durch die Farbe der geschmolzenen Masse, die beim Erkalten gelb ist, sich von der Gegenwart des Rhodiums zu überzeugen. Von den sogenannten edlen Metallen löst sich beim Schmelzen, aufser Rhodium, Palladium und Silber, keins in zweifach schwefelsaurem Kali auf. Mit diesen kann indessen das Rhodium nicht leicht verwechselt werden.

30. Iridiumoxyde.

a. Iridiumoxydul, $\dot{Ir}$.

Das Oxydul des Iridums ist schwarz; wenn es auf trocknem Wege bereitet worden ist, wird es von Säuren nur höchst unbedeutend angegriffen. Das Hydrat des Oxyduls hat eine graugrüne Farbe und löst sich in Säuren mit grüner Farbe auf. Das dem Oxydul entsprechende Chlorür ist in Wasser und in Säuren, selbst in Königswasser fast unlöslich und wird bei Rothglühhitze zersetzt.

---

b. Iridiumsesquioxydul, $\dddot{Ir}$.

Dieses Oxyd des Iridiums ist ein zartes schwarzes Pulver. Es wird von allen Oxydationsstufen des Iridiums vorzugsweise, sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege, gebildet. Es ist unlöslich in Säuren, und selbst nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali löst es sich nicht darin auf. Man erhält es, wenn man

Kaliumiridiumchlorid mit kohlensaurem Kali oder Natron mengt, darauf bis zum gelinden Glühen erhitzt, und die Salzmasse mit Wasser auslaugt, wobei es ungelöst zurückbleibt, aber leicht mit dem reinen Waschwasser durch das Filtrum geht, und damit eine graublaue, trübe Flüssigkeit bildet, aus welcher sich das Iridiumsesquioxydul absetzt, wenn diese Flüssigkeit mit dem salzhaltigen Wasser vermischt wird. Das Sesquioxydul des Iridiums bildet sich auch, wenn man Iridium mit reinem Alkali und salpetersaurem Kali glüht; doch ist die Gegenwart des letztern unnöthig, wenn die Luft freien Zutritt hat. Die geschmolzene Verbindung löst sich zum Theil im Wasser mit einer dunklen, braungelben Farbe auf; die Auflösung wird jedoch leicht zersetzt, besonders wenn sie sehr verdünnt ist. Durch eine Weifsglühhitze wird das Sesquioxydul zu Metall reducirt, was durch Wasserstoffgas schon bei der gewöhnlichen Temperatur geschieht; Rothglühhitze indessen zersetzt es nicht. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, wird es unter lebhafter Detonation zersetzt. — Das Sesquioxydul des Iridiums scheint die höchste Oxydationsstufe des Iridiums zu sein, welche auf trocknem Wege entstehen kann. — Das diesem Oxyde entsprechende Sesquichlorür des Iridiums bildet sich wegen der Unlöslichkeit des Sesquioxyduls in Chlorwasserstoffsäure schwer. Das durch Schmelzen des Iridiums mit salpetersaurem Kali dargestellte Sesquioxydul ist, nachdem die geschmolzene Masse mit Salpetersäure digerirt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich; die Auflösung ist intensiv dunkelbraun.

---

c. Iridiumoxyd, $\ddot{I}r$.

Dies ist von allen Oxyden, so wie das demselben entsprechende Chlorid von allen Chlorverbindungen des Iridiums, das wichtigste. Das Oxyd kann indessen nicht für sich dargestellt werden, da es sich in Alkalien sehr leicht auflöst, und daher aus seinen Auflösungen durch

die-

diese nicht gefällt werden kann. Das Chlorid entsteht, wenn Iridium in Verbindung mit Platin in Königswasser erhitzt wird, doch löst sich dann nur eine geringe Menge vom Iridium auf, das für sich allein in Königswasser unlöslich ist. Die Verbindungen des Chlorids mit andern Chlormetallen werden, nach Berzelius, am leichtesten erhalten, wenn man diese mit fein zertheiltem Iridium mengt und bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt.

Die Auflösungen des Iridiumchlorids und dessen Verbindungen mit andern Chlormetallen sind selbst im verdünnten Zustande tief dunkelroth, mit einem Stich in's Braune. Ist die Auflösung concentrirt, so ist sie beinahe ganz undurchsichtig.

Die Auflösungen der Verbindungen des Iridiumchlorids mit andern Chlormetallen sind zum Theil im Wasser sehr schwerlöslich, wie z. B. die mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak; es sind indessen dieselben doch auflöslicher, als die entsprechenden Verbindungen des Platinchlorids. Die Auflösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali, im Ueberschufs hinzugefügt, entfärbt diese Auflösungen, oder verwandelt die dunkle Farbe derselben in eine sehr schwachgrünliche, wobei sich nur eine Spur von einem bräunlichschwarzen Niederschlag bildet. Wird diese helle Auflösung erwärmt, so findet gewöhnlich zuerst nur eine schwache Veränderung statt; läfst man sie aber nach dem Erhitzen stehen, so fängt sie an sich blau zu färben. Die blaue Farbe, welche von einer Verbindung zweier Oxyde des Iridiums herrührt, nimmt nach und nach an Intensität zu, und zwar von der Oberfläche aus, wo sie in Berührung mit der atmosphärischen Luft ist. Die Farbe hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak, doch hat sie deutlich einen Stich in's Violette, der besser bemerkt werden kann, wenn die Auflösung noch nicht

die Iridiumchloridauflösung, ohne einen Niederschlag hervorzubringen.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, entfärbt im Anfange die neutrale oder saure Iridiumchloridauflösung, ohne einen Niederschlag hervorzubringen. Nach längerer Zeit bildet sich ein brauner Niederschlag von Schwefeliridium.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in der Iridiumchloridauflösung einen braunen Niederschlag von Schwefeliridium hervor, der sich in einem nicht sehr großen Ueberschuſs des Fällungsmittels vollständig auflöst. Wenn man diese Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wird braunes Schwefeliridium gefällt.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Iridium aus der Iridiumchloridauflösung metallisch als ein schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

Durch's Glühen werden die Verbindungen des Iridiumchlorids und des Iridiumoxyds zerstört.

---

d. Iridiumsesquioxyd, $\dddot{\text{I}}\text{r}$.

Dieses Oxyd ist als Hydrat bräunlich; löst man es in Chlorwasserstoffsäure, so ist die Auflösung gelb, wird aber roth, wenn man sie abdunstet. Das diesem Oxyd entsprechende Sesquichlorid ist dem Rhodiumchlorid so ähnlich, daſs Berzelius meint, es wäre verzeihlich, beide zu verwechseln.

Die Iridiumauflösungen, welche gewöhnlich Oxyd oder Chlorid enthalten, und deren Farbe dann dunkelrothbraun, und nur selten, wenn sie Chlorür enthalten, grün ist, können durch das Verhalten gegen Alkalien, besonders gegen eine Auflösung von Kali, und wegen der leichten Reducirbarkeit der Verbindungen des Iridiums durch Wasserstoffgas, so wie durch die Unauflöslichkeit des reducirten Iridiums in Königswasser, mit keiner von den Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede

gewesen ist, verwechselt werden. Von den Rhodiumauflösungen, mit denen die Auflösungen des Iridiumsesquioxyds Aehnlichkeit haben, unterscheidet man diese dadurch, dafs man sie abdampft, die trockne Masse mit Wasserstoffgas reducirt, und das erhaltene Metall mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt. Das Iridium oxydirt sich zwar dadurch zu Sesquioxydul, doch löst sich dieses nicht in dem Salze auf, und theilt demselben keine Farbe mit, wie dies beim Rhodium der Fall ist. Man kann auch das reducirte Metall mit Chlorkalium mengen, und das Gemenge in Chlorgas erhitzen, wodurch man, bei Gegenwart von Iridium, Kaliumiridiumchlorid erhält, dessen Auflösung eine schwarzbraune Farbe hat, und im Pulver braunroth ist, während die Auflösung des Kaliumrhodiumchlorids eine rosenrothe Farbe hat.

31. Osmiumoxyde.

a. Osmiumoxydul, $\dot{\mathrm{Os}}$.

Das Oxydul des Osmiums ähnelt dem des Iridiums, unterscheidet sich aber dadurch bedeutend von ihm, dafs es beim Erhitzen an der Luft das flüchtige höchste Oxyd des Osmiums (Osmiumsäure) bildet, welches durch seinen höchst unangenehmen, die Nase und auch die Augen stark angreifenden Dampf leicht erkannt werden kann. Durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft wird kein flüchtiges Oxyd gebildet. Das Osmiumoxydul ist nur von Berzelius dargestellt worden. — Das dem Oxydule entsprechende Osmiumchlorür ist grün und sublimirbar. Es löst sich in Wasser auf, doch zersetzt es sich dabei, so dafs sich flüchtiges Osmiumbioxyd bildet und auflöst, während metallisches Osmium sich ausscheidet und Chlorwasserstoffsäure frei wird. Das Osmiumchlorür bildet Verbindungen mit andern Chlormetallen.

---

b. Osmiumsesquioxydul, $\overset{\cdots}{\mathrm{\bar{O}s}}$.

Es entsteht, wenn man die Osmiumsäure in Ammo-

niak auflöst. Es bildet dann eine dunkelbraune Verbindung von Sesquioxydul mit Ammoniak, die, wenn man sie mit einer Auflösung von Kali kocht und darauf wäscht, mit einem Geräusch detonirt. Das Osmiumsesquioxydul löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung hat Aehnlichkeit mit der Lösung des Iridiumsesquioxyduls in Säuren.

---

c. Osmiumoxyd, Ȯs.

Das Oxyd des Osmiums ist schwarz; das demselben entsprechende Chlorid erhält man, wenn man metallisches Osmium mit Chlorkalium mengt und in Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Die Verbindung hat eine rothe Farbe; die Auflösung derselben ist gelb. Wenn diese Auflösung mit Salpetersäure gekocht wird, entwikkelt sich der unangenehme Geruch des flüchtigen Osmiumbioxyds.

Ohne in Verbindung mit Chlorkalium oder andern Chlormetallen, zersetzt sich die Auflösung des Osmiumchlorids sehr bald in Osmiumsäure, in metallisches Osmium und in Chlorwasserstoffsäure. Die Verbindungen des Chlorids mit andern Chlormetallen erleiden indessen keine Zersetzung, wenn sie in Wasser aufgelöst werden.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Verbindungen des Osmiumchlorids zuerst keine Veränderung hervor; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so färbt sie sich schwarz von Osmiumoxyd, es setzt sich dann ein schwarzer Niederschlag ab, und darauf wird die Flüssigkeit wieder hell. Durch längeres Stehen wird dieselbe Veränderung, wie durch's Kochen, nur in längerer Zeit, hervorgebracht.

Ammoniak verändert die Kalium-Osmiumchloridauflösung im Anfange ebenfalls nicht; nach längerer Zeit wird jedoch die Flüssigkeit braun gefärbt, und es setzt sich dann ein brauner Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali verän-

dert gleichfalls die Kalium-Osmiumchloridauflösung im Anfange nicht; nach längerer Zeit setzt sich indessen ein schwarzer Niederschlag von Osmiumoxyd ab; die über demselben stehende Flüssigkeit ist bläulich gefärbt.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich ähnlich, doch entsteht hierbei der schwarze Niederschlag erst durch's Kochen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali, nur ist die über dem schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit weniger stark blau gefärbt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen die Osmiumchloridauflösung wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verändert die Osmiumchloridauflösung im Anfange nicht; nach längerer Zeit entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit.

Eine Auflösung von Oxalsäure verändert auch nach längerer Zeit die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür, von Kaliumeisencyanid und von Quecksilbercyanid verhalten sich eben so.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in der Kalium-Osmiumchloridauflösung einen gelblichweifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt keine Veränderung in derselben hervor.

Zinnchlorür giebt in derselben einen bräunlichen Niederschlag.

Eine Auflösung von Jodkalium verändert im Anfange die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht; nach längeren Stehen wird aber dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit bewirkt.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verändert im Anfange

die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht; nach längerem Stehen erfolgt ein bräunlichgelber Niederschlag von Schwefelosmium.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in der Kalium-Osmiumchloridauflösung einen bräunlichgelben Niederschlag von Schwefelosmium hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Osmium aus seinen Auflösungen als schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

---

d. Osmiumbioxyd, $\ddot{\ddot{O}}s$ (Osmiumsäure).

Dieses Oxyd, das durch Erhitzen des Osmiummetalls und dessen Oxyden beim Zutritt der Luft, so wie durch Kochen der Osmiumauflösungen mit Salpetersäure entsteht, ist durch seine Flüchtigkeit und seinen höchst unangenehmen Geruch, den es bei der Verflüchtigung zeigt, sehr ausgezeichnet. Es hat jedoch so sehr die Eigenschaften einer Säure, dafs deshalb erst weiter unten, bei den Säuren, von diesem geredet werden soll.

Die Osmiumverbindungen können sehr leicht dann erkannt werden, dafs ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschufs von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch der flüchtigen Osmiumsäure entwickeln; ferner noch daran, dafs sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft denselben characteristischen Geruch entwickelt. — Wenn indessen die Osmiumverbindungen Iridium enthalten, so widerstehen sie weit stärker der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffs als sonst. In diesem Fall ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoffgas zu reduciren, da man im metallischen Zustande die kleinste Spur von Osmium im Iridium entdecken kann, wie wei-

ter unten, wenn von den Eigenschaften der einfachen Körper die Rede sein wird, wird gezeigt werden.

32. Goldoxyde.

a. Goldoxydul, $\dot{Au}$.

Das Goldoxydul wird aus dem ihm entsprechend zusammengesetzten Goldchlorür vermittelst einer Auflösung von Kali bereitet, doch ist die Existenz desselben nur von kurzer Dauer, da es sich bald in metallisches Gold und in Oxyd zersetzt. Das Goldchlorür wird durch Wasser auf ähnliche Weise in metallisches Gold und Goldchlorid zersetzt.

---

b. Goldoxyd, $\dddot{Au}$.

Das Hydrat des Goldoxyds ist braungelb. Wenn das Goldoxyd durch eine Base aus der Goldchloridauflösung gefällt worden ist, enthält es immer eine Quantität der zur Fällung angewandten Base. Es verhält sich gegen Basen überhaupt wie eine Säure; ist auch in Sauerstoffsäuren unauflöslich oder fast unauflöslich. In concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure löst es sich auf; durch Zusatz von Wasser wird es indessen wieder gefällt. Durch Glühen wird es in metallisches Gold und Sauerstoffgas zerlegt. Das dem Oxyd entsprechende Chlorid ist in der Auflösung des Goldes in Königswasser enthalten. Es wird durch Erhitzen bis zur Temperatur des schmelzenden Zinnes in Goldchlorür, und durch noch stärkeres Erhitzen in metallisches Gold verwandelt. Die Auflösung desselben färbt die Haut des menschlichen Körpers purpurfarben.

Eine Auflösung von Kali, im Uebermaafs zu der Goldchloridauflösung gesetzt, bewirkt keinen Niederschlag in derselben; nach längerer Zeit färbt sich die Auflösung etwas grünlich, und es setzt sich dann ein unbedeutender schwarzer Niederschlag ab. Dies rührt indessen nur davon her, dafs die Auflösung des Kali's eine kleine Menge organischer Materien enthält. Der unbedeutende schwarze

Niederschlag besteht aus sehr fein zertheiltem metallischen Golde.

Ammoniak bringt in Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak (Knallgold) ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bildet in Goldchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, in neutralen Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag, wie reines Ammoniak, hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in Goldchloridauflösungen eine dunkle, grünlichschwarze Färbung, die durch metallisches Gold entsteht, welches sich nach längerer Zeit als Goldblättchen absetzt. In der Hitze geschieht dies schneller und unter sichtlicher Entwickelung von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridauflösungen eine smaragdgrüne Färbung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag in Goldchloridauflösungen.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in der Goldchloridauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Goldchloridauflösung sogleich einen schwarzen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in sehr verdünnten Goldchloridauflösungen zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder. In nicht zu sehr verdünnten Goldchloridauflösungen fällt die Auflösung des schwefelsauren

Eisenoxyduls sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, dafs die Auflösung klar ist, bringt in der verdünntesten Goldchloridauflösung eine purpurbraunrothe Färbung hervor; in concentrirteren Auflösungen erhält man durch dieses Reagens einen dunkelpurpurrothen Niederschlag (Cassischer Purpur), der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt eine schwarze Färbung in Goldchloridauflösungen; es setzt sich ein gelblichgrüner Niederschlag von Goldjodür ab, und die Flüssigkeit enthält freies Jod aufgelöst.

Galläpfelaufgufs bringt in der Goldchloridauflösung einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Golde hervor, der besonders nach dem Erhitzen braungelb wird und für metallisches Gold erkannt werden kann.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Goldchloridauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelgold, der durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollständig aufgelöst wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in neutralen und sauren Goldchloridauflösungen eine schwarze Fällung von Schwefelgold.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Gold aus seinen Auflösungen metallisch als einen braunen, voluminösen Ueberzug nieder.

Die Goldverbindungen zersetzen sich beim Glühen, und werden dadurch reducirt.

Die neutrale Goldauflösung röthet das Lackmuspapier.

Die Goldauflösungen werden durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Oxalsäure und von Zinnchlorür leicht erkannt.

Durch einige **organische Substanzen** wird aus der Auflösung des Goldchlorids das Gold reducirt. Es sind indessen nur wenige, wie Galläpfelaufguſs, welche sogleich die Reduction hervorbringen; die meisten reduciren das Gold erst, nachdem die Auflösung kürzere oder längere Zeit erhitzt worden ist, und dann wird in den meisten Fällen nur ein geringer Theil des Goldes in metallischer Form als Gold von gelber Farbe ausgeschieden. Aber alle organische Substanzen, fast ohne Ausnahme, flüchtige und nicht flüchtige, bewirken, wenn sie in hinlänglicher Menge zugegen sind, eine vollständige Reduction des Goldes, wenn zugleich ein Ueberschuſs von Kali hinzugesetzt wird. Das Gold wird durch den Zusatz des letztern meistentheils sogleich, manchmal erst nach einiger Zeit, als ein tief schwarzer Niederschlag gefällt, der metallisches Gold ist, aber durch's äuſsere Ansehen wohl kaum dafür gehalten werden kann. Nur in wenigen Fällen ist zur Reduction des Goldes beim Ueberschuſs von Kali ein Erhitzen nothwendig, aber immer entsteht durch's Erhitzen der schwarze Niederschlag schneller.

Der Niederschlag in der Goldchloridauflösung, vermittelst Ammoniak, wird durch die Gegenwart einiger organischer Substanzen verhindert, wie z. B. durch eine Auflösung von arabischem Gummi, und zum Theil auch durch Stärkmehl, aber nicht durch eine Auflösung von Rohroder Traubenzucker. Bleibt aber die Auflösung von letzteren Substanzen lange mit dem Niederschlage in Berührung, so wird in demselben das Gold zum Theil reducirt, besonders durch Traubenzucker.

Hat man Goldchlorid in wäſsrigem Alkohol aufgelöst, letzteren dann durch Erwärmung verjagt, so wird in der rückständigen wäſsrigen Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein gelber Niederschlag hervorgebracht.

Digitized by Google

33. Zinnoxyde.

a. Zinnoxydul, $\dot{S}n$.

In seinem reinen Zustande ist das Zinnoxydul ein schwarzgraues Pulver, das beim Zutritt der Luft durch glühende Körper entzündet wird und sich in Zinnoxyd verwandelt. Das Hydrat des Oxyduls ist weifs und in Säuren leichter auflöslich, als das beim Ausschlufs der Luft geglühte Oxydul. Die Salze des Zinnoxyduls sind farblos; sie oxydiren sich sehr leicht in Auflösungen durch den Zutritt der Luft. — Das dem Oxydul entsprechende Zinnchlorür läfst sich nicht, ohne eine Zersetzung zu erleiden, im Wasser auflösen. Es bildet damit eine milchichte Flüssigkeit, indem eine unlösliche Verbindung von Zinnchlorür mit Zinnoxydul sich ausscheidet. Diese Flüssigkeit zieht ebenfalls leicht Sauerstoff aus der Luft an, und wirkt dabei stark reducirend auf oxydirte Körper.

Die Auflösungen des Zinnoxyduls in Säuren und des Zinnchlorürs in Wasser, wenn man zu denselben so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, dafs sie klar sind, verhalten sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine Auflösung von Kali verursacht in ihnen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschufs des Kali's auflöslich ist. Die Auflösung wird langsam, aber schneller durch's Kochen, auf die Weise zersetzt, dafs sich nach einiger Zeit Zinn metallisch als *schwarzes* Pulver von einem sehr geringen Volumen absetzt und Zinnoxyd, in Verbindung mit Kali, aufgelöst bleibt.

Ammoniak bewirkt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der unlöslich im Ueberschufs von Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der unlöslich im Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinnoxydul hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Zinneisencyanür. Hat derselbe einen Stich in's Röthliche, so war etwas Kupfer in der Auflösung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen weifsen Niederschlag von Zinneisencyanid, der auflöslich in freier Chlorwasserstoffsäure ist.

Galläpfelaufgufs bringt in der milchichten oder in der mit nur wenig Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung des Zinnchlorürs einen starken, hellgelblichen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in neutralen Zinnoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Zinnsulfür, der durch ein sehr grofses Uebermaafs des Fällungsmittels aufgelöst wird, vorzüglich, wenn dies nicht frisch bereitet und von gelber Farbe ist, und also einen Ueberschufs von Schwefel enthält. Aus dieser Auflösung fällt überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid, gemengt mit freiem Schwefel.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen und sauren Zinnoxydulauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür hervor.

Eine Stange **metallischen Zinks** schlägt das Zinn aus den Zinnoxydulauflösungen metallisch als weifsgraue Blättchen nieder.

Eine Auflösung von **Jodkalium** erzeugt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen, käsigten Niederschlag, der einen Stich in's Gelbliche hat, und nach kurzer Zeit, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit und einem richtigen Verhältnisse des hinzugefügten Jodkaliums und des aufgelösten Zinnoxydulsalzes, zum Theil zinnoberroth wird und aus Zinnjodür besteht. Hat man das Ganze erhitzt, so setzt sich durch's Erhitzen das Zinnjodür in rothen Nadeln ab. In einer grofsen Menge von überschüssig zugesetztem Jodkalium ist der Niederschlag eben so wie in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Das Verhalten einer **Goldchloridauflösung** gegen Zinnchlorür oder Zinnoxydulauflösungen ist S. 171. erörtert worden.

Die Zinnoxydulsalze werden durch's Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; die Auflösungen derselben röthen das Lackmuspapier.

Die im Wasser unlöslichen Salze des Zinnoxyduls lösen sich fast alle, wenigstens wenn sie nicht vorher geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf. In dieser Auflösung überzeugt man sich von der Gegenwart des Zinnoxyduls entweder durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch eine Goldauflösung.

Durch das **Löthrohr** kann man in den Zinnoxydulsalzen das Zinn reduciren, wenn man sie mit Soda mengt und in der innern Flamme auf Kohle erhitzt. Das reducirte Zinnkorn kann dadurch erkannt werden, dafs es sich durch den Hammer ausplatten läfst, und, wenn es zu einer grünen Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, dieselbe in der äufseren Flamme undurchsichtig braunroth durch das entstandene Kupferoxydul färbt. (**Berzelius**: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 97.)

Die Zinnoxydulauflösungen können vorzüglich leicht durch ihr Verhalten gegen Goldauflösung erkannt werden (siehe S. 171.).

Die Gegenwart von nicht flüchtigen *organischen Substanzen* kann bisweilen die Fällung des Zinnoxyduls durch Alkalien verhindern.

---

b. Zinnsesquioxydul, $\dddot{\mathrm{Sn}}$.

Als Hydrat durch Zersetzung von Eisenoxydhydrat vermittelst einer Zinnchlorürauflösung erhalten, ist dasselbe weifs, aber gewöhnlich durch eingemengtes Eisenoxyd gelblich gefärbt; es ist von sehr schleimiger Beschaffenheit und läfst sich schwer filtriren. Wasserfrei ist es gerieben ein graubraunes Pulver. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Zinnoxyd. Feucht wird es von Ammoniak aufgelöst, was beim Oxydul nicht der Fall ist. Es löst sich schwer in verdünnter, leichter in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Die Auflösung fällt, wie die Auflösung des Oxyduls, aus einer Goldchloridauflösung Cassischen Purpur, wodurch sich die Auflösung des Sesquioxyduls von der des Oxyds unterscheidet.

---

c. Zinnoxyd, $\ddot{\mathrm{Sn}}$.

In seinem reinen Zustande hat das Zinnoxyd, wenn es geglüht worden ist, eine weifse oder gelbliche Farbe; das in der Natur vorkommende Zinnoxyd (Zinnstein) ist gewöhnlich durch unwesentliche Beimengungen dunkler gefärbt. Durch Glühen wird es in Säuren ganz unauflöslich, und läfst sich nur dann wieder darin auflösen, wenn man es vorher mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron schmilzt. Es ist im reinen Zustande bei nicht gar zu starken Hitzgraden nicht schmelzbar, schmilzt aber leicht mit basischen Substanzen zu einem Email. — Das Hydrat, das durch Behandlung des Zinnes mit Salpetersäure erhalten wird, ist

weifs,

weifs, und in fast allen Säuren, namentlich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, selbst beim Erhitzen *nicht* löslich. Auch in etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist es selbst beim Kochen vollständig unlöslich. Läfst man es indessen, nachdem man es mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hat, sich aus derselben absetzen, und giefst die Säure ab, so löst sich nun das ungelöst gebliebene Oxyd, das Chlorwasserstoffsäure aufgenommen hat, *aber* in einem Ueberschusse derselben unlöslich ist, im *reinen* Wasser ganz auf. Wird diese Auflösung gekocht, so trübt sie sich, das Zinnoxyd scheidet sich aus, und löst sich beim Erkalten nicht wieder in der Flüssigkeit auf.

Gegen Reagentien verhält sich die Auflösung dieses chlorwasserstoffsauren Zinnoxyds in Wasser anders als die Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids (Spiritus Libavii) in Wasser, und auch als die Auflösung des Zinnoxyds in Säuren, welches aus der Auflösung des Zinnchlorids in Wasser vermittelst Ammoniak gefällt worden ist. Letztere verhält sich gegen Reagentien wie eine Auflösung des Zinnchlorids in Wasser. Das aus einer wäfsrigen Auflösung von Zinnchlorid vermittelst Ammoniak gefällte Zinnoxydhydrat unterscheidet sich nach dem Trocknen (wenn dabei Erhitzung vermieden ist) von dem durch Salpetersäure bereiteten Zinnoxydhydrat schon im Aeufsern. Es besteht aus durchscheinenden Stücken, welche einen *glasartigen* Bruch haben, während letzteres mehr *pulverförmig* ist. Nach dem Glühen verhalten sich beide Oxyde ganz gleich; sie sind beide dann ganz unlöslich in Säuren.

Die Auflösung des Zinnchlorids wird selbst durch anhaltendes Kochen nicht zersetzt. Auch wenn man zu ihr eine nicht unbedeutende Menge von Salpetersäure gesetzt, und das Ganze ziemlich anhaltend gekocht hat, so erfolgt noch kein Niederschlag von unlöslichem Zinnoxyd, das in diesem Falle, unter Entwickelung von rothen Däm-

pfen, von salpetrichter Säure sich erst bildet, wenn die Zinnchloridauflösung, mit Salpetersäure versetzt, durch Abdampfen ziemlich stark concentrirt wird.

Eine Auflösung von Kali bringt in der Auflösung des Zinnchlorids einen weifsen, voluminösen Niederschlag von Zinnoxydhydrat hervor, der äufserst leicht in einem kleinen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Auch durch langes Stehen trübt sich diese Auflösung nicht. — Das durch Oxydation vermittelst Salpetersäure gebildete Zinnoxydhydrat löst sich nur zum Theil in einem Ueberschufs von Kali auf, und durch sehr langes Stehen setzt sich vom Aufgelösten noch viel, aber nicht alles, ab, so dafs die alkalische Auflösung noch ziemlich viel Zinnoxyd enthält. In der wäfsrigen Auflösung des chlorwasserstoffsauren Zinnoxyds wird durch eine Auflösung von Kali ein weifser Niederschlag bewirkt, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels, selbst wenn es damit gekocht wird, nur wenig auflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in der Auflösung des Zinnchlorids einen weifsen, voluminösen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung ist indessen immer etwas trübe, wird aber ganz klar durch Stehen, durch längeres Stehen indessen setzt sie einen starken voluminösen Niederschlag ab. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich in allen Säuren, selbst in Salpetersäure, mit Leichtigkeit auf. — Das durch Oxydation vermittelst Salpetersäure gebildete Oxyd wird durch Ammoniak nicht aufgelöst; in der wäfsrigen Auflösung der chlorwasserstoffsauren Verbindung dieses Oxyds wird durch Ammoniak ein weifser Niederschlag hervorgebracht, von dem sich wenig in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in der Zinnchloridauflösung, unter Entweichung von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von Zinnoxyd-

hydrat hervor, der in einem Ueberschufs von einfach kohlensaurem Kali vollständig auflöslich ist. Durch's Stehen indessen bildet sich nach kurzer Zeit in dieser Auflösung wiederum ein weifser Niederschlag, und das Zinnoxyd wird vollständig aus der Auflösung gefällt. — Das durch Salpetersäure gebildete Oxyd löst sich nicht in einer Auflösung von kohlensaurem Kali auf; in der wäfsrigen Auflösung der chlorwasserstoffsauren Verbindung dieses Oxyds bringt eine Auflösung von kohlensaurem Kali eine weifse, *voluminöse* Fällung hervor, die sich nicht in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Zinnchlorid- und Zinnoxydauflösungen, unter Entweichung von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der sich in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Zinnchlorid- und Zinnoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in neutralen Auflösungen von Zinnchlorid und Zinnoxyd keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in diesen Auflösungen sogleich keinen Niederschlag. *Nach einiger* Zeit erscheint eine weifse Trübung, und *nach längerem* Stehen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer dicken, steifen, gelblichten Gallerte, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. In verdünnteren Auflösungen von Zinnoxydsalzen wird durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erst nach weit längerer Zeit eine Gallerte gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen keinen Niederschlag hervor.

Galläpfelaufgufs bewirkt in neutralen Zinnchlorid- und Zinnoxydauflösungen sogleich keinen Niederschlag. Durch längeres Stehen aber erstarrt besonders die Zinnchloridauflösung, nach dem Zusatz des Galläpfelaufgusses, zu einer Gallerte.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in neutralen Zinnchlorid- und Zinnoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelzinn im Maximum von Schwefel, der in einem Ueberschusse des hinzugesetzten Fällungsmittels, so wie in Auflösungen von Ammoniak, von reinem und kohlensaurem Kali sich auflöst. In den Auflösungen von reinem und kohlensaurem Kali setzt sich Zinnoxyd ab.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in verdünnten neutralen oder sauren Zinnoxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach einiger Zeit erscheint ein gelber Niederschlag von Schwefelzinn im Maximum von Schwefel, dessen Menge sich durch längeres Stehen vermehrt. Dieser gelbe Niederschlag entsteht schneller, wenn eine Zinnoxydauflösung mit Schwefelwasserstoffwasser gekocht wird. Er hat in Hinsicht der Farbe einige Aehnlichkeit mit dem Niederschlage, der in Auflösungen der arsenichten Säure vermittelst Schwefelwasserstoffgas entsteht. Auch löst er sich, wie dieser, in Auflösungen von Kali und von Ammoniak auf. Er unterscheidet sich aber dadurch von dem Niederschlage des Schwefelarseniks, dafs er nicht, wie letzterer, durch's Erhitzen sich vollständig verflüchtigt, sondern durch hinlängliches Glühen beim Zutritt der Luft sich in Zinnoxyd verwandelt.

Eine Stange metallischen Zinks fällt aus Auflösungen von Zinnchlorid- und Zinnoxydauflösungen, unter Wasserstoffgasentwickelung, einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, der Zinnoxyd ist.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt keinen Niederschlag in diesen Auflösungen hervor.

G o l d c h l o r i d a u f l ö s u n g bewirkt in Zinnchlorid- und Zinnoxydauflösungen keine Fällung.

Die Zinnoxydsalze werden durch Glühen zersetzt; ihre Auflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Zinnoxyds sind in Chlorwasserstoffsäure gewöhnlich nur dann löslich, wenn sie nicht vorher geglüht worden sind. In dieser Auflösung erkennt man die Gegenwart des Zinnoxyds am besten an dem gelben Niederschlage, der in derselben durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, und der in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist. Wenn die Zinnoxydverbindung geglüht, und dadurch in Chlorwasserstoffsäure unlöslich geworden ist, so schmilzt man sie in einem Platintiegel mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte von trocknem kohlensauren Kali oder Natron, und löst die geschmolzene Masse in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf; in dieser Auflösung findet man dann die Gegenwart des Zinnoxyds auf die eben angeführte Weise. Es versteht sich übrigens, dafs dies nur angeht, wenn mit dem Zinnoxyd eine Säure verbunden ist, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird. — Leichter ist indessen in diesen unlöslichen Zinnoxydverbindungen die Gegenwart des Zinnoxyds durch's Löthrohr zu finden.

Durch das L ö t h r o h r kann aus den Zinnoxydsalzen das Zinn eben so reducirt werden, wie aus den Zinnoxydulsalzen.

Die Zinnoxydauflösungen können leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt werden. Von den arseniksauren und arsenichtsauren Salzen werden die Zinnoxydverbindungen durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr am besten unterschieden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen *organischen Substanzen* kann manchmal die Fällung des Zinnoxyds durch Alkalien verhindern.

34. Antimonoxyd, $\dddot{Sb}$.

In seinem reinen Zustande ist das Antimonoxyd weiſs; es schmilzt bei nicht sehr starker Hitze zu einer gelben Masse, die beim Erkalten weiſs und krystallinisch ist. Wenn es beim Ausschluſs der Luft erhitzt wird, kann es vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallnadeln sublimirt erhalten werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so stöſst es einen weiſsen Rauch aus und verwandelt sich zum Theil in antimonichte Säure. Durch Erhitzen mit Kohle kann man es leicht zu metallischem Antimon reduciren. Wenn es mit Schwefelantimon geschmolzen wird, verbindet es sich leicht mit demselben zu einem rothen Glase. In Salpetersäure ist es nicht löslich, indessen nicht so vollkommen unlöslich darin, wie Zinnoxyd, denn die von Antimonoxyd getrennte salpetersaure Flüssigkeit enthält etwas Antimonoxyd. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, doch wird die Auflösung milchicht, wenn man sie mit Wasser versetzt, indem sich dadurch eine voluminöse Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür ausscheidet, die indessen durch längeres Stehen sich senkt und schwer wird. Setzt man so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu der milchichten Flüssigkeit hinzu, daſs sie klar erscheint, so bringt Salpetersäure darin keine Fällung hervor. Setzt man Salpetersäure zu einer durch Wasser milchicht gewordenen Antimonoxydauflösung, so wird diese dadurch klar. Durch längeres Stehen indessen trüben sich beide Auflösungen etwas. In einer Auflösung von Antimonchlorür, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, daſs sie klar ist, geben die Reagentien folgende Erscheinungen:

Eine Auflösung von *Kali* giebt einen weiſsen, voluminösen Niederschlag von Antimonoxyd, der in einem

sehr grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels sich vollständig auflöst. Hat man weniger Kalilösung hinzugefügt, so dafs der voluminöse Niederschlag nicht aufgelöst worden ist, und läfst das Ganze längere Zeit stehen, so senkt sich nach einiger Zeit der Niederschlag, wird schwer, nimmt ein geringes Volumen ein, und an die Wände des Gefäfses setzen sich krystallinische Körner von Antimonoxyd-Kali an. In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist viel Antimonoxyd aufgelöst, doch um so weniger, je weniger Kaliauflösung angewandt worden ist.

Ammoniak bildet in der Antimonoxydauflösung einen starken voluminösen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich senkt und schwer wird. In einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist er nicht auflöslich, denn die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält kein Antimonoxyd aufgelöst.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in der Antimonoxydauflösung einen voluminösen Niederschlag hervor, der durch längeres Stehen sich senkt und schwer wird. Durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels wird etwas Antimonoxyd aufgelöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich eben so, nur wird durch Stehen das Antimonoxyd noch vollständiger aus der Flüssigkeit geschieden, so dafs sie, vom Niederschlage getrennt, nichts davon enthält.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in der Antimonoxydauflösung einen starken voluminösen Niederschlag, der auch durch längeres Stehen sich nicht senkt und schwer wird, sondern voluminös bleibt. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch viel Antimonoxyd aufgelöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in der Antimonoxydauflösung einen reichlichen voluminösen weifsen Niederschlag hervor, der sich später senkt. Durch längeres Stehen wird durch die Oxalsäure das Antimonoxyd ganz gefällt, so dafs die abfiltrirte Flüssigkeit nichts davon enthält. Bei einem zu grofsen Zusatz von Oxalsäure erscheint der Niederschlag nicht sogleich, sondern erst nach längerem Stehen, aber auch in diesem Falle wird alles Antimonoxyd aus der Flüssigkeit geschieden.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt einen weifsen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist, und daher nicht durch den Wassergehalt des Fällungsmittels hervorgebracht sein kann.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag; entsteht eine geringe Trübung, so verschwindet dieselbe durch eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure, und wird wahrscheinlich nur durch den Wassergehalt des Fällungsmittels hervorgebracht.

Galläpfelaufgufs bringt in Antimonoxydauflösungen einen weifsen oder schwach gelblichen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels sich vollständig wieder auflöst. Die Auflösung wird sehr durch Erwärmung befördert, und wird leichter bewirkt, wenn das Schwefelwasserstoff-Ammoniak von gelber Farbe und nicht frisch bereitet ist, oder wenn man etwas fein gepulverten Schwefel hinzufügt. — Enthält die Antimonoxydauflösung fremde Metalloxyde, wie die des Eisens, Blei's, Kupfers u. s. w., so werden diese bei der Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle von schwarzer Farbe ausgeschieden.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in sauren und neutralen Antimonoxydauflösungen einen rothen Nieder-

schlag von Schwefelantimon hervor. Ist die Antimonoxydauflösung neutral und verdünnt, so wird sie durch das Schwefelwasserstoffgas zuerst roth gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben, doch bildet sich dieser sogleich, wenn man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt, oder sie nur erhitzt.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Antimon aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver.

Die Antimonoxydsalze können nicht beim Zutritt der Luft, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, geglüht werden; die Auflösungen derselben, die immer sauer sind, röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Antimonoxydverbindungen können fast alle durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. In dieser Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas die Gegenwart des Antimonoxyds am besten erkannt. In der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit findet man dann die Säure, an welche das Antimonoxyd gebunden war; auch ist in derselben, wenn die unlösliche Verbindung aus Antimonoxyd und einer Base bestanden hat, diese in derselben als Chlorverbindung enthalten.

Die Antimonoxydsalze werden durch die innere Flamme des Löthrohrs mit Soda zu Metall reducirt, das, wenn es geschmolzen ist, lange, ohne dafs es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden dicken weifsen Rauch entwickelt. Hört dieser auf, so umgiebt sich die übrig gebliebene Metallkugel mit einem Netzwerk von Krystallen, welches aus Antimonoxyd besteht. Die Kohle wird dabei mit einem weifsen Rauche beschlagen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 81.)

Antimonoxydauflösungen werden am leichtesten durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt.

Die Gegenwart von organischen Substanzen kann auf mannigfaltige Art das Verhalten der Reagentien gegen Antimonoxydauflösungen verändern. Durch mehrere von ihnen kann die Fällung des Antimonoxyds durch Wasser verhindert werden. Dies ist der Fall, wenn zu der Auflösung des Antimonoxyds nicht flüchtige organische Säuren gesetzt werden. Flüchtige organische Substanzen, wie Alkohol und ätherhaltiger Alkohol, wenn man sie zu einer Antimonoxydauflösung setzt, verhindern nicht das Milchichtwerden derselben.

Es ist besonders Weinsteinsäure, welche die Zersetzung einer Antimonoxydauflösung vermittelst Wasser ganz verhindert, selbst wenn man sie in wenig bedeutender Menge zu derselben hinzufügt. Aber durch den Zusatz derselben wird nicht nur das Verhalten der Antimonoxydauflösung gegen Wasser, sondern auch gegen fast alle Reagentien ganz verändert. Da nun das Antimonoxyd in Auflösungen sehr häufig als weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) bei chemisch-analytischen Untersuchungen vorkommt, so ist es wichtig, das Verhalten der Auflösung desselben gegen Reagentien zu kennen.

Der Brechweinstein löst sich, ohne milchicht zu werden, wegen der Anwesenheit der Weinsteinsäure, vollkommen klar in Wasser auf.

Eine Auflösung von Kali bringt, in geringer Menge zu der Auflösung gesetzt, sogleich einen weifsen Niederschlag von Antimonoxyd hervor, der vollständig und leicht in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöslich ist.

Ammoniak trübt, selbst in gröfserer Menge zu der Auflösung gesetzt, dieselbe sogleich nicht; nach einiger Zeit indessen erzeugt sich ein weifser Niederschlag von Antimonoxyd, der in einem Uebermaafse von Ammoniak nicht löslich ist. Hat man das Ganze sehr lange Zeit stehen lassen, so enthält die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit etwas, aber nicht viel, Antimonoxyd.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali erzeugt sogleich nicht, aber nach längerer Zeit, in der Auflösung des Brechweinsteins eine weiſse Fällung von Antimonoxyd, die sich in einem Uebermaaſse des Fällungsmittels nicht auflöst. In der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit ist indessen noch viel Antimonoxyd enthalten.

Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali, von kohlensaurem Natron und von kohlensaurem Ammoniak verhalten sich fast eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag in der Brechweinsteinauflösung hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt nur nach langem Stehen einen geringen Niederschlag in der Brechweinsteinauflösung hervor, der sich in einem Ueberschuſs von Oxalsäure nicht löst; die davon getrennte Flüssigkeit enthält indessen noch sehr viel Antimonoxyd aufgelöst.

Eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure giebt, in geringer Menge zu einer Auflösung des Brechweinsteins gesetzt, sogleich einen starken Niederschlag, der in einem Uebermaaſse von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auflöslich ist.

Salpetersäure erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, welcher aber von einem Uebermaaſse der Säure nicht aufgelöst wird. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält Antimonoxyd.

Verdünnte Schwefelsäure bringt ebenfalls eine Fällung in der Brechweinsteinauflösung hervor, die von einem Uebermaaſse der Säure nicht aufgelöst wird. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält indessen viel Antimonoxyd.

Essigsäure und Weinsteinsäure trüben die Auflösung des Brechweinsteins nicht.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt keinen Niederschlag in der Brechweinsteinauflösung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid gleichfalls nicht.

Galläpfelaufguſs erzeugt sogleich einen starken voluminösen Niederschlag von weiſslichgelber Farbe in der Brechweinsteinauflösung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bildet eine rothe Fällung von Schwefelantimon, welche sich in einem Uebermaaſse des Fällungsmittels unter gleichen Bedingungen auflöst, wie der durch dieses Reagens in andern Antimonoxydauflösungen erzeugte Niederschlag (S. 184.).

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in verdünnten Brechweinsteinauflösungen keinen Niederschlag hervor. Die Flüssigkeit färbt sich nur dadurch stark roth. Es entsteht erst ein rother Niederschlag von Schwefelantimon beim geringen Zusatze irgend einer Säure, oder durch Erhitzen, oder auch durch sehr langes Stehen.

Der Niederschlag von Schwefelantimon, der in Antimonoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, kann durch die Gegenwart von mehreren organischen Substanzen eine andere Farbe erhalten. So wird, wenn eiweiſshaltige Flüssigkeiten zu einer Brechweinsteinauflösung gesetzt werden, durch Schwefelwasserstoffwasser eine gelbe Flüssigkeit, und beim geringen Zusatz einer Säure ein voluminöser gelber Niederschlag erzeugt, welcher lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

Von den höchsten Oxydationsstufen des Antimons, der antimonichten Säure und der Antimonsäure, wird später unten bei den Säuren geredet werden.

35. Molybdänoxyde.

a. Molybdänoxydul, Mo.

Das Molybdänoxydul ist, wenn man es aus einer Auflösung eines molybdänsauren Alkali's, die durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Zink behandelt worden ist, vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak gefällt hat, als Hydrat schwarz. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in Molybdänsäure. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure hat eine sehr dunkele schwarze Farbe und ist bei stärkerer Verdünnung braun. Gegen Reagentien verhält sich diese Auflösung wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bildet in derselben einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in derselben einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt ebenfalls in der Molybdänoxydulauflösung einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der sich aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollständig auflöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in der Molybdänoxydulauflösung eine braunschwarze Fällung von phosphorsaurem Molybdänoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt keinen Niederschlag in der Molybdänoxydulauflösung.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen röthlichbraune Niederschläge in der Molybdänoxydulauflösung hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydulauflösung einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig auflöst, wenn die Auflösung des Molybdänoxyduls frei von Zinkoxyd gewesen ist.

Durch Schwefelwasserstoffwasser, oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wird in den Molybdänoxydulauflösungen anfangs keine Fällung bewirkt, später aber entsteht dadurch ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls mit solchen Säuren, die im freien Zustande leicht flüchtig sind, zersetzen sich beim Glühen an der Luft, und das Oxydul verwandelt sich dabei in Molybdänsäure.

Durch das Löthrohr kann das Molybdänoxydul daran erkannt werden, dafs es dem Phosphorsalz, wenn es auf Platindraht damit geschmolzen wird, in der innern Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt, die besonders nach dem Erkalten gut gesehen werden kann. In der äufsern Flamme geschieht die Färbung schwächer und ist nach dem Erkalten weniger zu sehen. In Borax löst sich das Molybdänoxydul in der innern Flamme des Löthrohrs nicht mit grüner, sondern mit braunrother Farbe auf. Behandelt man das Molybdänoxydul auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohr, so wird es zu metallischem Molybdän reducirt, das durch Abschlämmen der Kohle als ein graues Metallpulver erhalten werden kann. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 77.)

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls können vorzüglich durch das Verhalten vor dem Löthrohr von andern Substanzen unterschieden werden. Von Kupferverbindungen unterscheiden sie sich vor dem Löthrohr dadurch, dafs sie dem Phosphorsalze, nach einem Zusatze von Zinn, keine braune Farbe mittheilen; von Eisenver-

bindungen dadurch, dafs sie in der äufsern Flamme des Löthrohrs dem Phosphorsalze keine braunrothe Farbe geben, und von den Uranoxyden dadurch, dafs diese dem Borax in der äufsern Flamme eine deutlich gelbe Farbe mittheilen. Uebrigens können bei Untersuchungen auf nassem Wege die Auflösungen der Molybdänoxydulverbindungen schon an ihrer dunklen Farbe erkannt werden, hinsichtlich welcher sie Aehnlichkeit mit denen des Manganoxyds haben; ganz besonders aber erkennt man sie an dem Niederschlage, der in ihnen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt wird, und der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst, wodurch die Molybdänoxydulverbindungen sich von den übrigen, ihnen in mancher Hinsicht ähnlichen Verbindungen unterscheiden.

---

b. Molybdänoxyd, $\dot{M}o$.

Dieses Oxyd des Molybdäns erhält man auf trocknem Wege, wenn man ein molybdänsaures Alkali mit Chlorwasserstoff-Ammoniak erhitzt und die geglühte Masse mit Wasser behandelt; es ist braunschwarz und in Säuren unauflöslich, kann indessen einen Gehalt von metallischem Molybdän enthalten. Das Hydrat des Oxyds ist braun, voluminös, und löst sich in Säuren mit bräunlicher Farbe auf. Auch im blofsen Wasser ist das Hydrat etwas auflöslich; diese Auflösung hat eine bräunliche Farbe und *röthet* schwach das Lackmuspapier; doch wird das Hydrat *schon* aus derselben gefällt, wenn man ein Salz, z. B. Chlorwasserstoff-Ammoniak, in der Flüssigkeit auflöst. Wenn das Molybdänoxydhydrat im feuchten Zustande lange der Luft ausgesetzt wird, so absorbirt es Sauerstoffgas und färbt sich auf der Oberfläche grün oder blau: und wenn es dann mit Wasser übergossen wird, so färbt es dieses grün. — Das dem Oxyde entsprechende Molybdänchlorid erhält man, wenn Molybdänmetall in Chlorgas erhitzt wird; es ist im trocknen Zustande me-

tallischglänzend, hat eine schwarze Farbe, schmilzt bei gelinder Hitze, und verflüchtigt sich als ein dunkelrothes Gas. In Wasser ist das Molybdänchlorid auflöslich. Die concentrirte Auflösung desselben in Wasser hat eine schwarze Farbe, und wird durch Verdünnung mit mehr Wasser grün, braun und endlich gelb. Enthält indessen das Chlorid etwas Superchlorid, was der Fall ist, wenn das mit Chlorgas behandelte Molybdänmetall etwas Oxyd enthielt, so löst es sich mit schöner blauer Farbe in Wasser auf.

Die Auflösung des Molybdänoxyds in Säuren verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kali bringt in derselben einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali giebt in der Molybdänoxydauflösung einen hellbraunen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat, der auflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in der Molybdänoxydauflösung einen hellbraunen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt einen weifsbräunlichen Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keine Veränderung in der Molybdänoxydauflösung.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür, so wie auch von Kaliumeisencyanid, geben braune Niederschläge in Molybdänoxydauflösungen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt einen gelb-

gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydauflösung hervor, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, und aus dieser Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe gefällt wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt zuerst keine Fällung, später aber entsteht dadurch ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Durch das Löthrohr läfst sich das Molybdänoxyd auf dieselbe Weise wie das Molybdänoxydul entdecken.

Die Molybdänoxydverbindungen lassen sich von andern, ihnen ähnlichen, Verbindungen auf dieselbe Weise unterscheiden, wie die des Molybdänoxyduls davon unterschieden werden. Mit den Molybdänoxydulverbindungen haben sie aber viele Aehnlichkeit, da sich beide gegen die meisten Reagentien fast ganz gleich verhalten. Durch die gröfsere Löslichkeit des Molybdänoxyds in einem Uebermaafs einer Auflösung von kohlensaurem Kali kann dies noch am besten vom Molybdänoxydul unterschieden werden.

Von dem höchsten Oxyde des Molybdäns, der Molybdänsäure, und deren blauen Verbindungen mit dem Molybdänoxyde, wird bei den Säuren die Rede sein.

36. Wolframoxyd, $\ddot{W}$.

Das Oxyd des Wolframs wird auf trocknem Wege erhalten, wenn man wolframsaure Alkalien mit Chlorwasserstoff-Ammoniak erhitzt, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt. Es hat eine schwarze Farbe; bisweilen ist es gelblich, doch ist es dann gewöhnlich mit Alkali verbunden. Es enthält gewöhnlich etwas metallisches Wolfram eingemengt. Beim starken Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Wolframsäure. Es löst sich in Säuren

nicht auf, und scheint überhaupt sich nicht damit zu verbinden.

Durch das Löthrohr läfst sich das Wolframoxyd daran erkennen, dafs es dem Phosphorsalz in der innern Flamme eine schöne blaue Farbe mittheilt; in der äufsern Flamme verschwindet diese Farbe der Perle meistentheils, vorzüglich, wenn dieselbe auf Platindraht geschmolzen wird. Enthält das Wolframoxyd Eisen, so bekommt die Perle in der innern Flamme eine blutrothe Farbe. Borax erhält durch Wolframoxyd in der innern Flamme keine blaue Farbe, sondern wird nur gelb oder roth. Behandelt man das Wolframoxyd mit wenig Soda auf Kohle in der innern Flamme des Löthrohrs, so erhält man nach dem Abschlämmen der Kohle ein graues Pulver von metallischem Wolfram; nimmt man mehr Soda, so erhält man oft gelbes metallisch-glänzendes Wolframoxyd-Natron. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 79.)

Von dem höchsten Oxyde des Wolframs, der Wolframsäure, wird später geredet werden.

37. Vanadinoxyde.

Das hier angeführte Verhalten der Vanadinoxyde gegen Reagentien ist aus Berzelius Abhandlung über das Vanadin (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. S. 1.) entnommen worden.

a. Vanadinsuboxyd, $\dot{V}$.

Das Vanadinsuboxyd ist, wenn es durch Reduction der Vanadinsäure in der Glühhitze vermittelst Wasserstoffgas erhalten wird, schwarz und halb metallisch-glänzend. Es ist unschmelzbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einiger Zeit an sich zu oxydiren; legt man es dann in Wasser, so sieht man, wie sich das Wasser grün davon färbt, und dies geschieht um so rascher, je niedriger die

Temperatur war, bei welcher das Suboxyd reducirt worden ist. Von Säuren und Alkalien wird das Suboxyd nicht aufgelöst; läfst man es indessen kurze Zeit darin liegen, so entstehen Verbindungen von Vanadinoxyd mit der Säure oder dem Alkali, aus demselben Grunde, wie sich das Wasser färbt. Die Säuren lösen das Suboxyd nicht einmal im Kochen auf, die Salpetersäure ausgenommen, von welcher es mit blauer Farbe und unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas aufgelöst wird.

---

b. Vanadinoxyd (vanadinichte Säure), $\ddot{V}$.

Auf trocknem Wege dargestellt, ist es schwarz, erdig und nicht schmelzbar bei einer Temperatur, die vom Glase ausgehalten wird. — Das Hydrat des Oxyds ist eine grauweifse, leichte, sich schwer im Wasser absetzende Masse. Hat man beim Trocknen derselben den Zutritt der Luft vermieden, so behält es nach dem Trocknen seine grauweifse Farbe; ist dies aber nicht der Fall, so erhält es einen schwachen Stich in's Blaue. Dies findet auch statt, wenn das trockne Oxyd in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt wird. Das Hydrat, wenn es durch Fällung der Auflösung seiner Salze vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhalten worden ist, enthält stets etwas Kohlensäure, jedoch nur Spuren, welche unwesentlich zu sein scheinen.

Das Vanadinoxyd verbindet sich sowohl mit Säuren, *als auch mit* Basen. Mit Säuren bildet das Oxyd Vanadinoxydsalze. Das Hydrat des Oxyds wird leichter von den Säuren aufgelöst, als das geglühte Oxyd, welches nur langsam, aber vollständig aufgelöst wird. Enthält das geglühte Oxyd etwas vanadinsaures Vanadinoxyd, so wird es von Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlor aufgelöst.

Die Auflösung der Vanadinoxydsalze im Wasser ist schön blau, aber nicht sehr dunkel, sondern nur mittel-

blau. Auch die Auflösung des dem Oxyde entsprechenden Vanadinchlorürs ist blau, zuweilen jedoch auch braun. Die Auflösungen mehrerer Vanadinoxydsalze werden grün, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Sie schmecken süfslich zusammenziehend, vollkommen wie die Auflösungen der Eisenoxydulsalze.

In den Auflösungen der Vanadinoxydsalze bringen Auflösungen der feuerbeständigen Alkalien, sowohl reine, als auch einfach kohlensaure, einen grauweifsen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der von einem Ueberschufs des Alkali's aufgelöst wird; die Auflösung hat eine braune Farbe. Durch einen noch gröfseren Ueberschufs des Alkali's entsteht ein brauner Niederschlag von vanadinichtsaurem Kali, das wohl im reinen Wasser eine braune Auflösung bildet, in einem alkalischen Wasser hingegen schwerlöslich ist.

Die Auflösungen der zweifach kohlensauren Alkalien bringen ebenfalls einen grauen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat in den Vanadin oxydauflösungen hervor, der in einem Ueberschufs des Alkali's löslich ist. Die Farbe der Auflösung ist blafsblau.

Ammoniak im Ueberschufs bringt ebenfalls einen braunen Niederschlag hervor, der mit reinem Wasser zwar eine braune Auflösung bildet, aber vollkommen unlöslich ist, wenn dasselbe Ammoniak enthält, weshalb dann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt mit den Auflösungen der Vanadinoxydsalze einen gelben Niederschlag von Vanadineisencyanür, der unlöslich in Säuren ist und an der Luft grün wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid fällt in den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine gallertartige grüne Masse von Vanadineisencyanid.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in den Auflösungen der neutralen Vanadinoxydsalze einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin hervor, der in

einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöslich ist; die Auflösung hat eine tiefe Purpurfarbe.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den neutralen und sauren Vanadinoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Galläpfelaufgufs ertheilt den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine so dunkelblaue Farbe, dafs dieselben wie Dinte aussehen. Wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen läfst, so senkt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag von gerbstoffsaurem Vanadinoxyd in einer durchscheinenden, etwas bläulichen Flüssigkeit nieder.

Die Vanadinoxydsalze in fester Gestalt sind dunkelblau, einige indessen hellblau. Die meisten derselben sind im Wasser löslich. Die basischen und wasserfreien Salze sind braun, lösen sich aber im Wasser mit blauer Farbe.

Das Verhalten des Vanadinoxyds vor dem Löthrohr, welches dem der Vanadinsäure ähnlich ist, wird weiter unten bei dieser angegeben werden.

Wie sich die Verbindungen des Vanadinoxyds von andern Substanzen unterscheiden, wird weiter unten bei der Vanadinsäure gezeigt werden.

38. Chromoxyd, $\dddot{\text{Cr}}$.

Das Chromoxyd ist als Hydrat grünlichgrau, wenn es stärker getrocknet worden ist, grün. Es löst sich in Säuren leicht auf, und die Auflösung hat, selbst wenn sie verdünnt ist, eine dunkle smaragdgrüne Farbe; beim durchscheinenden Kerzenlicht indessen erscheint die Farbe der Auflösung violett. Durch's Erhitzen verliert das Hydrat seinen Wassergehalt. Wenn es anfängt zu glühen, zeigt sich eine starke Feuererscheinung. Die Farbe des Oxyds ist dunkelgrün; nach dem Glühen ist es in Säuren unauflöslich, aufser in Schwefelsäure, von welcher es beim Erhitzen aufgelöst wird. — Die Farbe der Chromoxydsalze ist grün, oder auch, wie z. B. die des sogenannten Chrom-

Zusatz einer Auflösung von chromsaurem Kali sogleich ein gelber Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, und die über demselben stehende Flüssigkeit ist braungelb gefärbt.

Eine Auflösung von Jodkalium giebt in einer neutralen Chromoxydauflösung einen weifslich-grünen Niederschlag von Chromjodür, der in Chlorwasserstoffsäure löslich ist.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in einer neutralen Chromoxydauflösung einen grünlichen Niederschlag von Chromoxyd hervor, welcher etwas Schwefelchrom enthalten kann.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in sauren und neutralen Chromoxydauflösungen keine Fällung.

Die neutralen auflöslichen Salze des Chromoxyds röthen das Lackmuspapier. Die in Wasser auflöslichen Salze des Chromoxyds werden durch's Glühen zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Chromoxyds lösen sich meistentheils im ungeglühten Zustande in Säuren auf. Die Auflösungen dieser Verbindungen verhalten sich oft wie saure Auflösungen des reinen Chromoxyds, und man kann daher in ihnen die Säure, mit welcher das Chromoxyd die im Wasser unlöslichen Verbindungen bildete, oft leicht übersehen. Von der Gegenwart des Chromoxyds in diesen Verbindungen kann man sich indessen durch's Löthrohr bald überzeugen.

Vor dem Löthrohr erkennt man das Chromoxyd und dessen Verbindungen sehr leicht an der schönen smaragdgrünen Farbe, welche dadurch den Flüssen mitgetheilt wird. Die Farbe der Flüsse ist in der innern und äufsern Flamme, wenigstens beim Phosphorsalz, gleich grün; hierdurch unterscheidet sich das Chromoxyd vor dem Löthrohr von dem Kupferoxyd. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 80.)

Die meisten Verbindungen des Chromoxyds lassen sich im trocknen Zustande von den meisten der Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, schon in den kleinsten Mengen durch das Löthrohr unterscheiden. In ihren Auflösungen erkennt man sie an der grünen Farbe derselben, welche bei allen wenigstens nach dem Erhitzen grün ist. Sie unterscheiden sich noch von den grünen Auflösungen anderer Substanzen dadurch, dafs Schwefelwasserstoffwasser darin keinen Niederschlag und überhaupt keine Veränderung hervorbringt. Mit dem Uranoxydul hat das Chromoxyd, sowohl in seinen Auflösungen, als auch in seinem Verhalten vor dem Löthrohr, viel Aehnlichkeit. Die Uranoxydulauflösung wird aber durch Oxydation mit Salpetersäure gelb, und enthält dann Uranoxyd; ferner unterscheidet sie sich von einer Chromoxydauflösung durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von Oxalsäure, Kaliumeisencyanür und Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen, besonders Weinsteinsäure, verhindert die Fällung des Chromoxyds aus seinen Auflösungen durch Alkalien.

Von der höchsten Oxydationsstufe des Chroms, der Chromsäure, wird bei den Säuren die Rede sein.

II. Säuren.

A. Sauerstoffsäuren.

1. Säuren des Schwefels.

a. Schwefelsäure, $\dddot{S}$.

Im reinen und wasserfreien Zustande ist die Schwefelsäure eine krystallinische, asbestartige, zähe Masse, die

sehr stark an der Luft raucht; es kann jedoch gewifs nur selten diese trockne Säure bei Untersuchungen vorkommen. Die wasserhaltige Schwefelsäure ist entweder rauchend (sächsisches Vitriolöl), und setzt dann sehr leicht bei etwas niedriger Temperatur Krystalle ab, oder sie ist, wie sie am häufigsten vorkommt, nicht rauchend (englisches Vitriolöl), und von ölartiger Consistenz. Sowohl die rauchende, als auch die nicht rauchende Schwefelsäure ist im reinen Zustande farblos, doch hat besonders erstere häufig eine bräunliche Farbe, die durch eine höchst geringe Menge organischer Stoffe entsteht. Die Schwefelsäure kocht erst bei einer weit höheren Temperatur als das Wasser; sie zersetzt sich durch's Kochen nicht, wirkt stark zerstörend auf organische Substanzen, und zieht Wasser aus der Luft an. Wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, entsteht Wärme.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure Salze, von denen die sauren und neutralen alle in Wasser auflöslich sind, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, Strontianerde, dem Bleioxyd und der Kalkerde, welche in Wasser theils sehr schwerlöslich, theils unlöslich sind, und auch durch überschüssige verdünnte Säuren nicht aufgelöst werden. Die basisch schwefelsauren Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren lösen sie sich auf. Die neutralen schwefelsauren Salze sind in starkem Alkohol unauflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd, Chromoxyd und einigen wenigen andern schwachen Basen, die eine gröfsere Menge von Sauerstoffatomen enthalten.

Die Gegenwart der Schwefelsäure erkennt man im freien Zustande oder in den in Wasser löslichen Salzen sehr leicht dadurch, dafs sie, selbst in sehr verdünnten Auflösungen, beim Zusatz einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu sich fast in allen Fällen Chlorbaryum am besten eignet, einen weifsen Nieder-

schlag von schwefelsaurer Baryterde bildet, welcher durch hinzugesetzte freie Säure, wozu man in den meisten Fällen am besten Chlorwasserstoffsäure wählt, nicht aufgelöst wird. Wenn man die Auflösung eines zu untersuchenden Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt hat, so ist noch zu bemerken, dafs dann beim Zusatz einer concentrirten Auflösung von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde ein weifser Niederschlag von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde entstehen kann, weil diese Salze in freien Säuren weit schwerlöslicher als im Wasser sind. Setzt man indessen Wasser hinzu, so löst sich dieser Niederschlag vollständig auf. Wird eine saure Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes getrübt, so enthält sie zwar Schwefelsäure, aber in aufserordentlich geringer, fast unwägbarer Menge. — Da aufser der Selensäure keine andere Säure als die Schwefelsäure mit der Baryterde eine Verbindung bildet, die im Wasser und in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist, so ist es sehr leicht, in Auflösungen die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes zu erkennen und von andern Säuren zu unterscheiden.

Auch die Auflösungen der Bleioxydsalze bewirken in Auflösungen von Schwefelsäure oder von schwefelsauren Salzen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von ähnlichen weifsen Niederschlägen, die Bleioxyd enthalten, dadurch unterscheidet, dafs er sich in verdünnter Salpetersäure nicht auflöst. Sehr kleine Mengen von aufgelösten schwefelsauren Salzen werden indessen durch Auflösungen von Bleioxydsalzen lange nicht so gut entdeckt, wie durch Auflösungen von Baryterdesalzen.

Die Auflösungen von Schwefelsäure und von schwefelsauren Salzen in Wasser, wenn man zu letztern auch eine freie Säure hinzugefügt hat, werden durch Schwe-

felwasserstoffwasser nicht getrübt, wenn nicht die Säure mit einer Base verbunden ist, die dadurch gefällt werden kann.

In den in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salzen findet man, wenn sie basisch schwefelsaure Salze sind, die Gegenwart der Schwefelsäure auf die Weise, dafs man sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auflöst, und zu der mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, wodurch dann unlösliche schwefelsaure Baryterde ausgeschieden wird.

Um aber in den schwefelsauren Salzen, die in Wasser und in Säuren unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich sind, wie in der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem schwefelsauren Bleioxyd, die Gegenwart der Schwefelsäure zu finden, mufs man diese mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kochen; darauf übersättigt man die von dem ungelösten Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorbaryum, wodurch dann ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn in der unlöslichen Verbindung Schwefelsäure enthalten war.

Durch die Hitze werden die neutralen schwefelsauren Salze, wenn die Base derselben ein Alkali, oder Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Bleioxyd oder Talkerde ist, nicht zersetzt. Die schwefelsauren Salze, welche Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd und Kupferoxyd zur Base haben, werden erst durch eine sehr starke Hitze zersetzt, doch geschieht die Zersetzung, wenigstens bei gröfsern Mengen, oft nur unvollständig. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, und auch mit Eisenoxydul und Zinnoxydul werden durch Erhitzen beim Zutritt der Luft leichter zersetzt, und hinterlassen endlich nach starker Erhitzung reines Oxyd; die Verbindung der Schwefelsäure mit Silberoxyd hinterläfst beim Glühen reines Metall, und

die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd hinterlassen keinen Rückstand.

Die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien, der Kalkerde, der Talkerde, dem Manganoxydul und dem Silberoxyd lassen das blaue Lackmuspapier unverändert; die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den übrigen Basen röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen, besonders, wenn sie kein eigentliches Metalloxyd enthalten, sie mögen sonst auflöslich oder unauflöslich sein, auf folgende Weise: Man setzt etwas davon zu einer klaren farblosen Perle, die man aus Soda und Kieselerde auf Kohle geblasen hat, und erhitzt diese durch die innere Flamme. Die Farbe der Perle wird dadurch dunkelbraun, oder hat bei kleinen Quantitäten von Schwefelsäure nach dem Erkalten eine rothe Farbe. — Man kann auch etwas von dem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle in der innern Flamme zusammenschmelzen, und die geglühte Masse auf ein Silberblech legen; wenn man sie dann etwas befeuchtet, so wird das Silberblech an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse in Berührung ist, schwarz oder dunkelgelb. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 107.)

Enthalten die schwefelsauren Salze ein Metalloxyd als Base, so findet man in ihnen die Gegenwart der Schwefelsäure durch das Löthrohr meistentheils schon dadurch, dafs sie beim Glühen auf Kohle einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln. Sicherer verfährt man aber, wenn man eine kleine Menge des Salzes auf Kohle glüht, um das Krystallisationswasser zu entfernen, dann in einem kleinen Mörser pulverisirt und mit etwas Kohlenpulver mengt; das Gemenge erhitzt man darauf in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme, wodurch dann eine bedeutende Menge

von schweflichter Säure entwickelt wird, die man sowohl durch den Geruch, als auch daran erkennen kann, dafs ein Streifen von befeuchtetem Fernambuckpapier, den man in den obern Theil der Glasröhre bringt, von ihr gebleicht wird.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien und Erden entwickeln, wenn sie auf diese Weise mit Kohle behandelt werden, keinen Geruch nach schweflichter Säure.

Das Verhalten der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze gegen eine Auflösung von Baryterde ist so ausgezeichnet, dafs dadurch die Schwefelsäure mit keiner andern Säure, die Selensäure ausgenommen, von welcher weiter unten die Rede sein wird, verwechselt werden kann.

Die concentrirte (englische) Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur eine grofse Menge von organischen Substanzen, nicht flüchtigen und flüchtigen, auf, und bildet, wenn die Erhitzung bei der Auflösung so viel wie möglich vermieden worden ist, nach der Verdünnung mit Wasser, theils farblose, theils mehr oder weniger braun gefärbte Auflösungen. In diesen Auflösungen ist ein Theil der Schwefelsäure, mit einer organischen Substanz verbunden, enthalten, und bildet in Verbindung mit dieser mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem Bleioxyde meistentheils in Wasser auflösliche, selten darin schwer- oder unauflösliche Salze, weshalb auch in den Auflösungen der Salze, welche die mit der organischen Substanz verbundene Schwefelsäure mit andern Basen bildet, keine Fällungen durch Auflösungen von Chlorbaryum entstehen. — Hat man indessen eine organische Substanz auf die angeführte Art mit Schwefelsäure behandelt, so hat sich nie die ganze Menge derselben mit jener verbunden; ein Theil der Schwefelsäure

ist noch im freien Zustand, und verdünnt man das Ganze mit Wasser, so giebt daher immer in dieser Auflösung eine Chlorbaryumauflösung einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

---

b. Unterschwefelsäure, $\dddot{S}$.

In ihrem reinen und in Wasser aufgelösten Zustande kann die Unterschwefelsäure wohl nur selten bei analytischen Untersuchungen vorkommen; sie ist dann geruchlos und wirkt stark sauer. Durch starkes Abdampfen wird sie auf die Weise zersetzt, dafs sich schweflichtsaures Gas entwickelt und Schwefelsäure zurückbleibt. Sie bildet mit allen Basen auflösliche Salze, weshalb in ihrer Auflösung in Wasser, so wie in den wäfsrigen Auflösungen ihrer Salze, keine Niederschläge durch Auflösungen von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxydsalzen hervorgebracht werden. Entsteht dadurch dennoch eine Fällung, so war zugleich Schwefelsäure vorhanden.

In ihren wäfsrigen Auflösungen verhält sich diese Säure zu den meisten Reagentien wie die Auflösungen ihrer Salze. In diesen kann man sie auf verschiedene Weise sehr leicht entdecken.

Setzt man zu den Auflösungen eines unterschwefelsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure, so geschieht in der Kälte keine Veränderung. Kocht man aber die Auflösung damit, so geschieht eine Zersetzung; es entwickelt sich deutlich ein Geruch nach schweflichter Säure, und in der Flüssigkeit befindet sich dann Schwefelsäure, die durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht erkannt werden kann. Es scheidet sich hierbei keine Spur von Schwefel ab. — Wenn die Unterschwefelsäure in der Auflösung mit Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd, oder auch mit Kalkerde verbunden war, so wird durch's Kochen mit Chlorwasserstoffsäure ein unlöslicher, oder

schwerlöslicher Niederschlag von Schwefelsäure und den genannten Basen abgesondert.

Dieselbe Veränderung, welche durch die Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird, bewirkt man noch leichter durch verdünnte Schwefelsäure. In der Kälte entsteht auch hierdurch keine Einwirkung, aufser dafs ein unlöslicher Niederschlag entsteht, wenn die Unterschwefelsäure mit einer Base verbunden war, mit welcher die Schwefelsäure ein unlösliches Salz bildet; beim Erhitzen aber wird hierdurch ein deutlicher Geruch nach schweflichter Säure entwickelt, der in diesem Falle besser wahrgenommen werden kann, als wenn Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist.

Setzt man zu einer Auflösung von grünem mangansauren Kali (Chamaeleon minerale) verdünnte Schwefelsäure, wodurch die Auflösung stark roth gefärbt wird, und dann die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes, so bleibt die rothe Farbe in der Kälte ganz unverändert. Kocht man aber das Ganze, so geschieht, weil nun erst schweflichte Säure entwickelt wird, eine Entfärbung.

Setzt man zu der Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann Schwefelwasserstoffwasser zu der Auflösung, so erfolgt auch nach längerer Zeit keine Ausscheidung von Schwefel, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird. Hat man indessen die Auflösung des unterschwefelsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure auch nur kurze Zeit hindurch gekocht, und setzt dann Schwefelwasserstoffwasser zu derselben, so erfolgt sogleich eine starke milchichte Trübung und Ausscheidung von Schwefel, weil sich dann schweflichte Säure in der Auflösung befindet.

Hat man die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dann die Auflösung eines leicht reducirbaren Metalles, z. B. Goldchloridauflösung, hinzugefügt, so erfolgt in der Kälte ebenfalls keine Ausscheidung des Metalles, wohl

aber

aber beim Kochen, indem dann schweflichte Säure gebildet wird, welche die Reduction bewirkt.

Wird die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, so erleidet sie dadurch keine Veränderung. Kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbe Dämpfe von salpetrichter Säure, während die Unterschwefelsäure in Schwefelsäure verwandelt wird, und zwar bildet sich noch einmal *so* viel Schwefelsäure, als zur Sättigung der Base nothwendig ist, mit welcher die Unterschwefelsäure verbunden war. Kocht man daher die Auflösung von unterschwefelsaurer Baryterde mit Salpetersäure, so bildet sich unlösliche schwefelsaure Baryterde, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich noch freie Schwefelsäure. — Setzt man zu der Auflösung von grünem mangansauren Kali Salpetersäure, wodurch sie stark roth gefärbt wird, und dann die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes, so bleibt die rothe Farbe nicht nur in der Kälte, sondern auch beim Kochen unverändert, weil die freiwerdende schweflichte Säure in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Auch wenn man durch die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte Chlorgas leitet, so wird dadurch die Unterschwefelsäure nicht in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht erst, wenn die Auflösung nach Sättigung mit Chlorgas bis zum Sieden erhitzt wird.

In fester Form können die unterschwefelsauren Salze dadurch leicht erkannt werden, dafs schon eine geringe Menge davon, wenn sie in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre über einer kleinen Spirituslampe erhitzt wird, einen starken Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. In der Röhre bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, wenn man lange genug erhitzt hat. Die unterschwefelsauren Salze werden durch's Erhitzen nicht geschwärzt.

14

Bringt man ein unterschwefelsaures Salz in schmelzendes salpetersaures Kali, so werden aus letzterem pomeranzengelbe Dämpfe von salpetrichter Säure entwickelt und das unterschwefelsaure Salz in ein schwefelsaures verwandelt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschwefelsauren Salze gegen eine Perle von Soda und Kieselerde, und nach dem Schmelzen mit Soda auf Kohle gegen ein Silberblech, eben so wie die schwefelsauren Salze (S. 205.).

Man erkennt die unterschwefelsauren Salze in ihren Auflösungen daran, dafs sie beim Erhitzen mit Säuren in schwefelsaure Salze und in schweflichte Säure zerlegt werden; in fester Form sind sie leicht durch ihr Verhalten beim Erhitzen zu erkennen.

---

c. Schweflichte Säure, $\ddot{S}$.

In ihrem reinen Zustande ist die schweflichte Säure ein Gas, das einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch besitzt, und dadurch leicht in den kleinsten Mengen erkannt werden kann. Durch starke Kälte und starken Druck kann man sie als eine tropfbare Flüssigkeit von weifser Farbe erhalten. Das Gas bleicht befeuchtetes Fernambuckpapier.

Die schweflichte Säure ist in Wasser, und in gröfserer Menge in Alkohol auflöslich. Die Auflösungen haben den erstickenden, eigenthümlichen Geruch der gasförmigen Säure, einen eigenthümlichen Geschmack und bleichen das Fernambuckpapier. Wenn sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, so verwandelt sich in ihnen die schweflichte Säure ganz oder zum Theil in Schwefelsäure.

Die Auflösungen der schweflichten Säure verlieren ihren Geruch, wenn sie längere Zeit gekocht werden, weil

dann die Säure verflüchtigt wird. Eben so verlieren sie denselben, wenn man sie mit Bleisuperoxyd digerirt, weil der überschüssige Sauerstoff desselben die Säure oxydirt, wodurch sich schwefelsaures Bleioxyd bildet.

Die Auflösungen der auflöslichen schweflichtsauren Salze riechen im neutralen Zustande nicht nach schweflichter Säure, besitzen aber den eigenthümlichen Geschmack der Säure selbst bei überflüssiger Base. Man erkennt sie an dem Geruch nach schweflichter Säure, den sie entwickeln, wenn man Chlorwasserstoffsäure, oder besser noch Schwefelsäure zu ihnen setzt. In letzterem Falle ist der Geruch der schweflichten Säure besser zu erkennen. Ist die Auflösung des schweflichtsauren Salzes sehr concentrirt, so entwickelt sich das schweflichtsaure Gas beim Zusatz der Säure unter Brausen. In der rückständigen Flüssigkeit befindet sich, wenn man Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewandt hat, keine Schwefelsäure. Bei dieser Zersetzung scheidet sich ebenfalls kein Schwefel aus. — Setzt man zu der concentrirten Auflösung eines schweflichtsauren Salzes in der Kälte Salpetersäure, so entwickelt sich schweflichte Säure; kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure, und es bildet sich Schwefelsäure.

In Auflösungen erkennt man ferner die schweflichte Säure, wenn man zu diesen Schwefelwasserstoffwasser setzt, wodurch ein milchicht-weifser Niederschlag von Schwefel erzeugt wird. Ist in der Auflösung ein schweflichtsaures Salz vorhanden, so entsteht erst dann ein Niederschlag von Schwefel, wenn man nach oder vor dem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser noch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Setzt man zu der Auflösung des grünen mangansauren Kali's etwas Schwefelsäure, wodurch sie stark roth gefärbt wird, und dann die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes, oder auch die wäfsrige Auflösung der

schweflichten Säure, so verschwindet die rothe Farbe sogleich.

Werden die Auflösungen der schweflichtsauren Salze mit den Auflösungen einiger metallischer Salze vermischt, und setzt man dann eine stärkere Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, hinzu, so werden die Metalle dadurch reducirt. Aus Goldchloridauflösung scheidet sich dadurch das Gold schon in der Kälte ab. Wird die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so kann dadurch zuerst ein weifser Niederschlag von schweflichtsaurem Silberoxyd entstehen, der in einem Uebermaafse des schweflichtsauren Salzes leicht auflöslich ist, und der durch längeres Stehen, schneller durch's Kochen, sich leicht in metallisches Silber verwandelt, das oft als eine blanke, silberweifse Haut die Wände des Gefäfses überzieht. Die Auflösung eines Kupferoxydsalzes wird durch Auflösungen schweflichtsaurer Alkalien beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt, das sich mit schweflichter Säure verbindet und einen voluminösen, hellbraunen Niederschlag bildet; dieser Niederschlag wird durch hinzugesetzte verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Aus einer Auflösung von tellurichter Säure in Chlorwasserstoffsäure wird dadurch das Tellur metallisch als schwarzes Pulver gefällt, und aus einer Auflösung von selenichter Säure wird dadurch das Selen als ein lange suspendirt bleibender zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, der durch's Kochen zu einem sehr geringen Volum zusammenbackt und eine schwarze Farbe annimmt.

Die Gegenwart sehr kleiner Mengen von schweflichter Säure und von schweflichtsauren Salzen kann auf die Weise entdeckt werden, dafs man zu der Auflösung derselben eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure setzt, oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, und sodann reine Krystalle von Zinnchlorür. Nach einer gewissen Zeit wird entweder die Flüssigkeit

braun, und setzt nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefelzinn besteht, ab, oder der braune Niederschlag umgiebt, hat man ganze Krystalle von Zinnchlorür angewandt, dieselben. Dieselbe Erscheinung ereignet sich oft, wenn man reine Krystalle von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure auflöst, findet aber nur dann statt, wenn letztere Säure mit Spuren von schweflichter Säure verunreinigt ist, welche oft, nach Girardin, durch kein anderes Mittel entdeckt werden können, als durch das genannte.

Die schweflichte Säure bildet mit den Alkalien auflösliche Salze. Die Verbindungen derselben mit den Erden sind in Wasser unlöslich, aber in Säuren lösen sie sich auf. Daher bringt in neutralen Auflösungen der schweflichtsauren Salze eine Auflösung von Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag von schweflichtsaurer Baryterde hervor, der sich vollständig in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Ist aber die Auflösung des schweflichtsauren Salzes längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so hat sich in derselben durch Oxydation Schwefelsäure gebildet, und der durch eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugte Niederschlag löst sich nicht vollständig mehr in Chlorwasserstoffsäure auf. Eben so bewirkt in ihnen eine Auflösung von Chlorcalcium eine in Chlorwasserstoffsäure auflösliche Fällung. — Eine Auflösung von einem Bleioxydsalze verursacht ebenfalls eine Fällung von schweflichtsaurem Bleioxyd, welche in der Kälte vollständig in Salpetersäure auflöslich ist; kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbe Dämpfe von salpetrichter Säure, und es bildet sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd.

In fester Form erkennt man die schweflichtsauren Salze, aufser an dem Geruch nach schweflichter Säure, den sie beim Uebergiefsen mit einer Säure entwickeln, noch daran, dafs sie beim Glühen in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre gewöhnlich zuerst schmel-

zen, und sich in Schwefelmetall und in ein schwefelsaures Salz verwandeln. Uebergiefst man die geglühte Masse mit einer verdünnten Säure, so entwickelt sie Schwefelwasserstoffgas, wenn das entstandene Schwefelmetall von der Art ist, dafs es unter Mitwirkung einer verdünnten Säure das Wasser zersetzt, und daher Schwefelwasserstoffgas entwickeln kann.

Wirft man ein schweflichtsaures Salz auf schmelzendes salpetersaures Kali, so wird salpetrichte Säure mit pomeranzengelben Dämpfen entwickelt, und das Salz wird in ein schwefelsaures Salz verwandelt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die schweflichtsauren Salze gegen eine Perle von Soda und Kieselerde, und nach dem Schmelzen mit Soda auf Kohle gegen ein Silberblech, eben so wie die schwefelsauren Salze (S. 205.).

Die schweflichtsauren Salze erkennt man leicht an dem charakteristischen Geruch von schweflichter Säure, den sie entwickeln, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, ohne dafs sich Schwefel dabei ausscheidet; ferner erkennt man sie daran, dafs sie einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln, ohne dafs sich Schwefelsäure bildet, wenn ihre Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird, wodurch sie sich von den unterschwefelsauren Salzen unterscheiden. Von diesen können sie auch noch durch das Verhalten ihrer Auflösungen gegen Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium und von Bleioxydsalzen, so wie durch das Verhalten der Salze in fester Form bei erhöhter Temperatur sehr gut unterschieden werden. Von andern Salzen unterscheiden sie sich ebenfalls durch die angeführten Eigenschaften sehr deutlich.

---

d. Unterschweflichte Säure, $\dot{\mathrm{S}}$.

Diese Säure ist in ihrem reinen Zustande, oder auch in ihrer Verbindung mit Wasser, eigentlich noch unbe-

kannt, da sie, wenn man sie in ihren Salzen von der Base durch eine stärkere Säure zu trennen sucht, sich sehr bald darauf zu zersetzen anfängt.

Die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen sind in Wasser auflöslich. Die Verbindung der unterschweflichten Säure mit der Baryterde ist indessen schwerlöslich. Es entsteht daher in den nicht zu verdünnten Auflösungen der leicht auflöslichen unterschweflichtsauren Salze durch eine Auflösung von Chlorbaryum eine Fällung von unterschweflichtsaurer Baryterde, welche indessen in vielem Wasser vollständig auflöslich ist.

In den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze kann die unterschweflichte Säure durch mehrere Mittel erkannt werden.

Wenn Chlorwasserstoffsäure zu diesen Auflösungen gesetzt wird, so entsteht nach einiger Zeit eine milchichte Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel, die immer stärker wird, während sich zugleich ein Geruch von schweflichter Säure entwickelt. Ist die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes nicht stark verdünnt, so nimmt, wenn auch die Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte statt gefunden hat, der ausgeschiedene Schwefel eine gelbe Farbe an. Die Zersetzung der unterschweflichten Säure in Schwefel, der sich ausscheidet, und in schweflichte Säure, die entweicht, geschieht langsam, und selbst wenn das Ganze anhaltend erhitzt wird, so ist doch, selbst nach einem Zeitraume von einigen Wochen, bei nicht zu kleinen Mengen die Zersetzung noch nicht vollendet. Denn setzt man nach dieser Zeit zu der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschufs, so entsteht zwar zuerst ein weifser Niederschlag von Chlorsilber, dessen Farbe indessen nach kürzerer oder längerer Zeit braun oder schwarz durch gebildetes Schwefelsilber wird.

Dieselbe Veränderung, welche durch Chlorwasser-

stoffsäure hervorgebracht wird, erleiden die unterschweflichtsauren Salze auch durch andere Säuren; auch die Salpetersäure bewirkt in der Kälte dieselbe Veränderung, beim Kochen aber oxydirt sie die unterschweflichte Säure. Letztere wird dadurch in Schwefelsäure verwandelt, während sich Schwefel ausscheidet. Wird letzterer vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, so hat sich durch Oxydation der unterschweflichten Säure zu Schwefelsäure noch einmal so viel von letzterer gebildet, als zur Sättigung der Base nothwendig ist, mit welcher die unterschweflichte Säure zu einem neutralen Salze verbunden war.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes einen Niederschlag hervor, der im ersten Augenblicke weifs ist, und dann aus unterschweflichtsaurem Silberoxyd besteht. Er wird indessen bald gelblich, braun und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt wird. Der schwarze Niederschlag ist Schwefelsilber. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist die Hälfte des Schwefels der unterschweflichten Säure als Schwefelsäure enthalten; es wird daher durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde in ihr ein starker Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt. Diese Erscheinungen zeigen sich sowohl, wenn von der Silberoxydauflösung, als auch, wenn von der Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes ein Uebermaafs vorhanden ist. — Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Auflösung von Chlornatrium oder von Chlorkalium, so wird das dadurch entstandene Chlorsilber vollständig von einer Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes aufgelöst. Weder durch langes Stehen, noch durch's Kochen erzeugt sich in dieser Auflösung schwarzes Schwefelsilber.

Eine Auflösung von einem Quecksilberoxydsalze oder von Quecksilberchlorid, in grofser Menge zu der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes gesetzt,

bewirkt in derselben einen weifsen Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und weder durch langes Stehen, noch durch's Kochen seine weifse Farbe verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilbersulfid mit dem angewandten Quecksilberoxydsalze oder mit Quecksilberchlorid. Die von der Fällung getrennte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, und giebt daher einen starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn eine Auflösung von Chlorbaryum hinzugefügt wird. Wird hingegen die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes in einem grofsen Uebermaafse zu einer Quecksilberoxydsalz- oder Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so ist der zuerst entstehende Niederschlag zwar weifs, und besteht dann aus unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd; er wird indessen bald gelb, braun und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze gekocht wird. Der schwarze Niederschlag ist Quecksilbersulfid; die über demselben stehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür hervor, sowohl wenn erstere Auflösung, als auch wenn letztere Auflösung im Uebermaafse vorhanden ist.

Eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes, oder von Kupferchlorid, bringt in den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze keinen Niederschlag hervor. Durch sehr langes Stehen indessen zeigt sich eine braune *Trübung*; aus der Kupferchloridauflösung fällt zugleich Kupferchlorür. Wird hingegen die gemischte Flüssigkeit gekocht, so bildet sich sehr bald ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid; die darüber stehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Setzt man zu einer Auflösung einer sehr kleinen Menge eines unterschweflichtsauren Salzes eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure, so bildet

sich nach einiger Zeit ein ähnlicher brauner Niederschlag, wie unter ähnlichen Umständen durch schweflichte Säure, oder ein schweflichtsaures Salz (S. 212.), nur in kürzerer Zeit. Man kann hierdurch so kleine Spuren von einem unterschweflichtsauren Salze erkennen, dafs sie nicht füglich mehr durch andere Reagentien gefunden werden können.

Die meisten unterschweflichtsauren Salze werden in ihren Auflösungen durch Kochen nicht verändert, ausgenommen die unterschweflichtsaure Kalkerde, welche dadurch in schweflichtsaure Kalkerde und in Schwefel zersetzt wird.

Wenn man die unterschweflichtsauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoffsäure betröpfelt, so entwickelt sich schweflichtsaures Gas unter Brausen, das durch den Geruch sehr deutlich wahrgenommen werden kann, wenn auch nur eine sehr geringe Menge von dem unterschweflichtsauren Salze angewandt worden ist. Geschieht die Befeuchtung des Salzes durch Chlorwasserstoffsäure auf einem Silberblech, so wird nach längerer Zeit die Stelle des Silbers, wo die befeuchtete Masse liegt, geschwärzt.

Erhitzt man die unterschweflichtsauren Salze in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über einer Spirituslampe, so verwandeln sie sich in Schwefelmetall und in ein schwefelsaures Salz; es entwickelt sich zugleich, aufser dem Krystallisationswasser des Salzes, noch etwas Schwefelwasserstoffgas, und es sublimirt etwas Schwefel.

Auf schmelzendes salpetersaures Kali gebracht, entwickeln die unterschweflichtsauren Salze pomeranzengelbe salpetrichtsaure Dämpfe. Da aber die meisten unterschweflichtsauren Salze viel Krystallisationswasser enthalten, so entsteht dabei ein starkes Schäumen.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschweflichtsauren Salze gegen eine Perle aus Soda und Kieselerde, und nach der Behandlung mit Soda auf Kohle in

der innern Flamme gegen Silberblech, wie die schwefelsauren Salze (S. 205.).

Die unterschweflichtsauren Salze zeichnen sich durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure und gegen andere Reagentien so aus, dafs sie nicht gut mit anderen Salzen verwechselt werden können. Von den unterschwefelsauren und schweflichtsauren Salzen unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie, wie diese, bei der Zersetzung vermittelst einer Säure schweflichte Säure entwikkeln, zugleich aber noch Schwefel abscheiden.

2. Säuren des Selens.

a. Selensäure, Se.

Die Selensäure im wasserhaltigen Zustande ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die bis zu 280° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt man sie stärker, so wird sie in Sauerstoff und in selenichte Säure zersetzt. Mit Wasser vermischt, erhitzt sie sich im concentrirten Zustande wie Schwefelsäure mit demselben.

Die Auflösung der Selensäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht zersetzt. Kocht man aber wasserhaltige Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie zerlegt; es bildet sich selenichte Säure, während Chlorgas entweicht, welches man deutlich an dem Geruch und auch daran erkennen kann, dafs ein befeuchtetes Lackmuspapier gebleicht wird, wenn man es über die Flüssigkeit bringt. Eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Selensäure, oder eines selensauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, löst daher, wie Königswasser, Platin auf, weshalb es nicht in Platingefäfsen behandelt werden darf.

Die wasserhaltige Selensäure löst, wie die meisten wasserhaltigen Säuren, Zink und Eisen, unter Entwicke-

lung von Wasserstoffgas, auf. Sie hat aber auch die Eigenschaft, Gold aufzulösen; Platin löst sich jedoch nicht darin auf.

Mit den Basen bildet die Selensäure Salze, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen haben. Die sauren und neutralen selensauren Salze sind in Wasser auflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Selensäure mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem Bleioxyd, welche in Wasser theils sehr schwerlöslich, theils ganz unlöslich sind, und wie die entsprechenden schwefelsauren Salze auch durch eine freie Säure in der Kälte nicht aufgelöst werden. Man kann daher die Gegenwart der Selensäure in ihrer Auflösung in Wasser, oder in den Auflösungen ihrer Salze, auf ähnliche Weise, wie die der Schwefelsäure, durch die Auflösung eines Baryterdesalzes finden; nur mufs man, um sich von der Unlöslichkeit des entstandenen Niederschlags von selensaurer Baryterde in freien Säuren zu überzeugen, nicht Chlorwasserstoffsäure, sondern Salpetersäure hinzusetzen, weil erstere zersetzend auf die Selensäure einwirken kann.

Die Auflösungen der selensauren Salze entwickeln, wenn sie anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht werden, wie die Selensäure selbst, Chlorgas, und die Selensäure in ihnen verwandelt sich in selenichte Säure.

Die Auflösungen der selensauren Salze werden, wie die wäfsrige Selensäure selbst, nicht durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, gefällt, wenn sie nicht mit einem Metalloxyde verbunden sind, welches dabei als Schwefelmetall gefällt werden kann. Hat man indessen die Auflösung des Salzes vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird sie dann durch Schwefelwasserstoffgas so zersetzt, wie eine Auflösung der selenichten Säure.

Die selensauren Salze werden in ihren Auflösungen, so wie die verdünnte Selensäure selbst, durch eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser nicht zersetzt; doch geschieht dies, wenn man sie vorher lange und anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure kochte. Die Selensäure wird dann in selenichte Säure verwandelt, und wie diese durch schweflichte Säure zersetzt.

In den in Wasser und in Säuren unlöslichen selensauren Salzen kann man zwar die Gegenwart der Selensäure auf eine ähnliche Weise finden, wie man in den entsprechenden schwefelsauren Salzen die Gegenwart der Schwefelsäure findet (S. 204.); leichter aber ist es, in den unlöslichen selensauren Salzen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure zu verwandeln, und sich dann von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen. Die gänzliche Umwandlung der Selensäure in selenichte Säure in den unlöslichen selensauren Salzen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschieht indessen langsam und schwierig. Da die selenichtsauren Salze fast alle in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn sich die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat. Ist jedoch die Selensäure mit Bleioxyd verbunden gewesen, so erfolgt, wegen Bildung von Chlorblei, keine vollständige Auflösung.

Wird ein selensaures Salz, ein lösliches oder selbst ein unlösliches, wie z. B. selensaure Baryterde, zu einer mit so viel Wasser verdünnten Auflösung von Indigo in Schwefelsäure gesetzt, daſs diese deutlich, aber schwach bläulich erscheint, setzt man dann noch Schwefelsäure hinzu und erwärmt das Ganze, so wird dadurch die Auflösung ganz entfärbt. Diese Entfärbung erfolgt auch, wenn statt des Zusatzes von Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure angewandt wird, weil dann Chlor frei wird, das die Indigoauflösung entfärbt.

Wenn die selensauren Salze in fester Form mit Chlor-

wasserstoff-Ammoniak gemengt und in einer kleinen torte erhitzt werden, geben sie sublimirtes Selen.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die selensau Salze gegen eine Perle von Soda und Kieselerde, nach der Behandlung mit Soda auf Kohle in der in Flamme gegen Silberblech, ähnlich den schwefelsa Salzen (S. 205.). Bei dem Zusammenschmelzen der se sauren Salze auf Kohle mit Soda in der innern Fla entwickelt sich der charakteristische Rettiggeruch des lens, wodurch sie besonders leicht erkannt werden nen. Auch mit Phosphorsalz behandelt, entwickeln einen starken Rettiggeruch.

Die Selensäure kann sowohl im ungebundenen stande, als auch in den Auflösungen der selensauren S wegen des Verhaltens gegen die Auflösung eines Ba erdesalzes, mit keiner anderen Säure als mit der Sch felsäure verwechselt werden. Von dieser untersch sie sich durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffs welche die Schwefelsäure nicht zersetzen kann.

---

b. Selenichte Säure, $\ddot{S}e$.

Die selenichte Säure erhält man, wenn Selen in nigswasser oder in Salpetersäure aufgelöst wird; sie b in ihrem reinen, wasserhaltigen Zustande Krystalle, dem salpetersauren Kali gleichen, und sublimirt bei e Temperatur, die einige Grade unter dem Kochpunkte Schwefelsäure ist, unzersetzt als krystallinische, was freie selenichte Säure. Das Gas der selenichten S hat eine schwach gelblichgrüne Farbe. Die seleni Säure ist in Wasser leicht auflöslich, und schiefst b Erkalten der concentrirten Auflösung in heifsem Wa in Krystallen an; auch in Alkohol löst sie sich auf.

Von den selenichtsauren Salzen sind die, welche Alkali zur Base haben, alle in Wasser auflöslich. Die lösungen der neutralen alkalischen selenichtsauren S

agiren alkalisch. Die neutralen Verbindungen der selenichten Säure mit den Erden und Metalloxyden sind theils löslich, theils sehr schwerlöslich in Wasser; von freien Säuren werden sie jedoch aufgelöst; manche derselben sind indessen sehr schwer oder fast unlöslich darin, wie z. B. das selenichtsaure Bleioxyd und Silberoxyd in Salpetersäure. — Die sauren selenichtsauren Salze scheinen alle in Wasser leichtlöslich zu sein.

Die auflöslichen neutralen selenichtsauren Salze werden daher durch Auflösungen von Baryterdesalzen gefällt; der Niederschlag der selenichtsauren Baryterde löst sich aber in freien Säuren auf.

Die Auflösungen der selenichtsauren Salze in Wasser oder in Säuren, so wie die Auflösung der selenichten Säure selbst, werden durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht verändert.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in der verdünnten selenichten Säure, so wie auch in den durch Chlorwasserstoffsäure, oder durch eine andere Säure sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze, wenn diese kein Metalloxyd enthalten, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, einen citronengelben Niederschlag von Schwefelselen, welcher durch Erhitzung der Flüssigkeit dunkelgelb oder beinahe zinnoberroth wird. Auch durch's Trocknen erhält es diese Farbe. Wird zu der Auflösung eines neutralen oder alkalischen selenichtsauren Salzes Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so entsteht ebenfalls ein gelber Niederschlag von Schwefelselen, welcher aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sehr leicht auflöslich ist.

In der Auflösung der selenichten Säure in Wasser, so wie in der Auflösung eines selenichtsauren Salzes in Wasser oder in einer Säure, wird beim Zusatz einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser die selenichte Säure zu Selen reducirt, welches nach einiger

Zeit die Flüssigkeit trübt, und sich als zinnoberrothes Pulver ausscheidet, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und dieselbe ganz trübe roth färbt; später setzen sich rothe Flocken ab. Wird die Flüssigkeit anhaltend gekocht, so vereinigen sich die Theilchen des reducirten Selens, werden schwarz, und nehmen nun ein sehr kleines Volum ein. — Auf dieselbe Weise und noch besser geschieht die Reduction der selenichten Säure, wenn man zu ihr, oder zu der Auflösung der selenichtsauren Salze, nach und nach die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes setzt; doch mufs man dann die Auflösung der selenichtsauren Salze, wenn sie neutral ist, vorher durch eine Säure sauer machen. — Oft lassen sich kleine Quantitäten von aufgelöster selenichter Säure sehr schwer und langsam durch schweflichte Säure zu Selen reduciren. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung viel Salpetersäure enthalten ist. Man mufs dann zu der Flüssigkeit nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügen, kochen, darauf die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes hinzusetzen und wieder erhitzen, worauf alsdann das Selen, manchmal indessen erst nach längerem Stehen, gefällt wird.

Durch eine Stange metallischen Zinks wird das Selen aus der Auflösung der selenichten Säure, so wie aus den Auflösungen der selenichtsauren Salze, wenn diese durch eine Säure etwas sauer gemacht worden sind, gefällt; doch geschieht die Fällung nicht vollständig; es bekleidet sich zuerst das Zink mit einer kupferfarbenen Schicht, und später scheidet sich das gefällte Selen in rothen, braunen und schwärzlichen Flocken ab.

In den in Wasser unlöslichen selenichtsauren Salzen erkennt man die selenichte Säure, wenn man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, durch das Verhalten dieser sauren Auflösung gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen schweflichte Säure. Enthalten die selenichtsauren Salze Metalloxyde, die auch durch beide Reagentien gefällt wer-

werden, so müssen diese durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder durch andere Mittel von der selenichten Säure getrennt werden. Aus der Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird durch Chlorwasserstoffsäure Schwefelselen gefällt. — Lösen sich die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, so mufs man sie in Salpetersäure auflösen.

Wenn die selenichtsauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoff-Ammoniak vermischt und in einer kleinen Retorte erhitzt werden, so erhält man sublimirtes Selen.

Werden selenichtsaure Salze gelinde geglüht, und enthalten sie auch nur Spuren von organischen Stoffen, so wird etwas des Salzes zu Selenmetall reducirt, und sind die Salze auflöslich, so lösen sie sich dann mit schwach röthlicher Farbe auf. Wird ein selenichtsaures Salz, dessen Base ein feuerbeständiges Alkali oder eine alkalische Erde ist, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, so wird das Salz zu Selenmetall reducirt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die selenichtsauren Salze ähnlich den selensauren (S. 222.), und sind, wie diese, besonders leicht dadurch zu erkennen.

Durch die charakteristische rothe Fällung der selenichten Säure aus den sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze, vermittelst schweflichter Säure, können dieselben leicht erkannt und nicht mit andern Substanzen verwechselt werden. Da sich das Selen im reinen Zustande selbst sehr ausgezeichnet verhält, so kann man das reducirte Selen noch ferner leicht prüfen.

3. Säuren des Tellurs.

a. Tellursäure, $\dddot{\text{Te}}$.

Die Tellursäure kann, nach Berzelius, in grofsen Krystallen erhalten werden; sie ist im Wasser in grofser

Menge, aber langsam auflöslich, und röthet das Lackmuspapier, doch ziemlich schwer, bei einer verdünnten Lösung. Die Auflösung schmeckt nicht sauer, sondern metallisch. In wäſsrigem, aber nicht in starkem Alkohol ist die Tellursäure löslich, aber nicht in wasserfreiem, und eine gesättigte wäſsrige Lösung wird vom Alkohol gefällt. Die krystallisirte Säure verliert bei einer Temperatur, die etwas höher als der Kochpunkt des Wassers ist, einen Theil ihres Wassers; sie löst sich dann sehr langsam, aber vollständig, besonders durch's Kochen, in Wasser auf. Wird die Säure noch stärker, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, so verliert sie den ganzen Wassergehalt, wird pomeranzengelb, und ist vollkommen unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in kochender Salpetersäure, und auch in einer kochenden Auflösung von reinem Kali, mit welchem sie sich verbindet, ohne sich darin aufzulösen, wenn die Auflösung nicht sehr concentrirt ist. — Bei einer noch mehr erhöhten Temperatur entwickelt die Tellursäure Sauerstoffgas und verwandelt sich in tellurichte Säure.

Von den Salzen, welche die Tellursäure mit Basen bildet, sind die alkalischen in Wasser löslich, jedoch schwerlöslich in alkalischen Auflösungen. In der wäſsrigen Lösung wird durch mehr hinzugesetztes Wasser keine Fällung bewirkt. Werden die Salze bis zu einer Temperatur erhitzt, die noch nicht bis zum Glühen reicht, so werden sie oft ganz unlöslich im Wasser. — Die Verbindungen der Tellursäure mit Erden und Metalloxyden sind meistentheils unlöslich.

Werden die tellursauren Salze bis zum Glühen erhitzt, so schmelzen sie und verwandeln sich unter Sauerstoffgasentwickelung in tellurichtsaure Salze.

Die tellursauren Salze können in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, ohne sich zu zersetzen. Diese Auflösung läſst sich mit Wasser verdün-

nen, ohne dafs sie milchicht wird, wenn auch wenig überschüssige Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. Kocht man indessen die Auflösung, so entweicht Chlor, und dann kann Wasser einen weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure hervorbringen, wenn nicht zu viel überschüssige Säure diesen verhindert.

Werden die Auflösungen der tellursauren Salze in Wasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und mit einer Auflösung von schweflichter Säure oder von einem schweflichtsauren Alkali vermischt, so scheidet sich beim Erwärmen metallisches Tellur als ein schwarzer Niederschlag aus. Dasselbe geschieht mit einer Auflösung der im Wasser nicht auflöslichen tellursauren Salze in Chlorwasserstoffsäure.

Werden die Auflösungen der neutralen tellursauren Salze mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag von tellursaurer Baryterde, der nach einiger Zeit körnig und schwer wird, und in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich ist.

Wird durch eine sehr verdünnte Auflösung der Tellursäure ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so verändert sich die Flüssigkeit anfänglich nicht. Läfst man sie aber in einer verschlossenen Flasche an einer warmen Stelle stehen, so wird sie nach einer Weile klar braun, und zuletzt überkleidet sich die innere Wand der Flasche mit einer metallisch-glänzenden Rinde von Tellursulfid. Die Flüssigkeit ist dann klar und farblos geworden.

Die tellursauren Salze geben meistentheils, wenn sie mit Kohle und einem feuerbeständigen Alkali geglüht worden, eine weinrothe Auflösung von einem alkalischen Tellurmetall.

Vor dem Löthrohr erkennt man die Tellursäure in den tellursauren Salzen, wie die tellurichte Säure in

den tellurichtsauren Salzen, in welche erstere durch's Glühen verwandelt werden (S. 231.).

Die Tellursäure kann in ihren Salzen durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure und schweflichte Säure erkannt werden. Durch die Löslichkeit der tellursauren Baryterde in Säuren unterscheidet sich dieselbe von der schwefelsauren und selensauren Baryterde.

---

b. Tellurichte Säure (Telluroxyd), T̈e.

Im reinen Zustande hat die tellurichte Säure eine weifse Farbe; sie schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit, welche heifs noch gelb, aber beim Erkalten weifs und stark krystallinisch ist. Beim Zutritt der Luft ist die tellurichte Säure bei Glühhitze vollständig flüchtig. Sie bildet dabei, wenigstens bei Versuchen im Kleinen, kein krystallinisches Sublimat. Die tellurichte Säure ist indessen erst bei weit stärkerer Hitze flüchtig, als das ihr in einiger Hinsicht ähnliche Antimonoxyd. Durch Kohle wird die tellurichte Säure leicht zu Tellur reducirt.

In Salpetersäure löst sich die tellurichte Säure wenig auf. Nur dann ist sie in gröfserer Menge darin auflöslich, wenn man gepulvertes metallisches Tellur in Salpetersäure auflöst. Wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt, so giebt sie einen weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure. Wird indessen die Auflösung vor der Verdünnung mit Wasser erhitzt, oder läfst man sie einige Stunden stehen, so setzt sich die aufgelöste tellurichte Säure wasserfrei als krystallinische Körner ab, und die Salpetersäure enthält dann nur sehr wenig tellurichte Säure aufgelöst, die durch Verdünnung mit Wasser nicht mehr gefällt werden kann.

Die wasserfreie tellurichte Säure ist im Wasser nur in sehr geringer Menge löslich; die Lösung röthet nicht Lackmuspapier. Auch in Säuren ist sie wenig löslich, so

wie auch im Ammoniak und in den Auflösungen kohlensaurer Alkalien, wenigstens wenn sie nicht lange damit gekocht wird. Sie löst sich hingegen in Auflösungen vom reinen Kali und Natron auf.

Die wasserhaltige tellurichte Säure, welche man erhält, wenn man die frisch bereitete salpetersaure Auflösung, oder Tellurchlorid, mit Wasser behandelt; so wie auch durch Zusammenschmelzen der wasserfreien tellurichten Säure mit einem gleichen Gewichte von kohlensaurem Kali, so lange noch kohlensaures Gas entwickelt wird, durch Auflösung des auf diese Weise gebildeten tellurichtsauren Kali's im Wasser, und Vermischung der Auflösung mit Salpetersäure, bis diese deutlich Lackmuspapier zu röthen anfängt, — ist weifs, leicht, erdig, nicht krystallinisch; sie röthet befeuchtetes Lackmuspapier, und ist im feuchten Zustande nicht unbedeutend im Wasser löslich. Die Lösung röthet ebenfalls Lackmuspapier; wird sie aber erhitzt, so scheidet sich wasserfreie tellurichte Säure in Körnern ab, und die Flüssigkeit röthet nicht mehr Lackmuspapier. Auch durch gelindes Trocknen der wasserhaltigen tellurichten Säure verliert sie Wasser und wird wasserfreie tellurichte Säure.

Die wasserhaltige tellurichte Säure löst sich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und andern Säuren leicht auf. Nur aus der salpetersauren Auflösung setzt sich nach einiger Zeit, oder durch's Erhitzen, wasserfreie tellurichte Säure ab; aus der Auflösung in andern Säuren geschieht dies nicht.

In der Auflösung in Säuren, namentlich in der in Chlorwasserstoffsäure, bringt, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthalten, Wasser einen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure hervor, gerade so wie in der Auflösung des Antimonoxyds in Chlorwasserstoffsäure (S. 182.); freie Säure löst denselben wieder auf.

In der klaren Auflösung der wasserhaltigen tellurichten Säure in Chlorwasserstoffsäure bewirkt eine Auflö-

sung von Kali, Ammoniak, Auflösungen von einfach und zweifach kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Ammoniak einen starken weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure, der sich in einem Uebermaafse der Fällungsmittel vollständig wieder auflöst. Die mit kohlensaurem Kali im Uebermaafse behandelte Auflösung der tellurichten Säure wird durch längeres Stehen bisweilen grünlich, doch verschwindet die Farbe beim Erhitzen, kommt aber nach dem Erkalten wieder.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt selbst in der etwas sauren Auflösung der tellurichten Säure eine weifse Fällung hervor. Eine Auflösung von Oxalsäure giebt aber darin keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällung in der Auflösung der tellurichten Säure.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in einer mit Alkali gesättigten Auflösung der tellurichten Säure einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur hervor, der in gröfserer Menge fast schwarz erscheint; er löst sich mit grofser Leichtigkeit in einem Uebermaafse des Fällungsmittels wieder auf.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in einer sauren Auflösung der tellurichten Säure sogleich einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur hervor, der hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat mit dem, der in Zinnoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird.

Eine Auflösung von schweflichter Säure, oder von einem schweflichtsauren Alkali, bringt in der sauren Auflösung der tellurichten Säure einen schwarzen Niederschlag von metallischem Tellur hervor. Bei kleinen Mengen der tellurichten Säure zeigt sich dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit oder durch's Erhitzen.

Eine Stange metallischen Zinks schlägt das Tel-

lur aus den Auflösungen der tellurichten Säure metallisch als eine schwarze, voluminöse Masse nieder.

Die Verbindungen der tellurichten Säure mit Basen lösen sich meistentheils in Chlorwasserstoffsäure auf. Diese Auflösungen sind gewöhnlich gelb und riechen nicht nach Chlor beim Erhitzen, wodurch sich diese Verbindungen von denen der Tellursäure unterscheiden (S. 227.). Wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, so wird durch Verdünnung mit Wasser wasserhaltige tellurichte Säure gefällt. Aus diesen Auflösungen kann ferner die tellurichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure gefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die mit der tellurichten Säure verbunden gewesene Substanz gefunden werden, wenn diese nicht auch durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure gefällt wird. — Die Verbindungen der tellurichten Säure mit Alkalien sind auch im Wasser löslich; die mit den übrigen Basen sind entweder darin unlöslich oder sehr schwerlöslich.

Durch das **Löthrohr** erkennt man die tellurichte Säure dadurch, dafs sie in der innern Flamme auf Kohle sehr leicht reducirt wird; das reducirte Metall verflüchtigt sich sehr leicht, indem es sich wieder oxydirt, und beschlägt dann die Kohle mit einem weifsen Rauch. Um die tellurichte Säure vom Antimonoxyd vor dem Löthrohre zu unterscheiden, mufs man sie in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzen. Die tellurichte Säure sublimirt sich in dem obern kältern Theile der Röhre als ein weifser Rauch, der da, wo man ihn erhitzt, zu Tropfen schmilzt; doch ist dies nur dann gut zu sehen, wenn die Schicht des Sublimats nicht zu dünn gewesen ist. Das Antimonoxyd sublimirt beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre zwar auch als ein weifser Rauch, doch kann dieser durch's Erhitzen von einer Stelle zur andern getrieben werden, so dafs die Stelle, wo das Antimonoxyd sich beim Sublimiren abgesetzt hatte, leer wird. —

Beide Oxyde lassen sich auch noch dadurch unterscheiden, dafs der vermittelst des Löthrohrs auf der Kohle bemerkte weifse Beschlag von Antimonoxyd im Reductionsfeuer mit einer bläulichen oder gar keiner Färbung der Flamme verschwindet, während die tellurichte Säure der Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 96.).

Die Auflösungen der tellurichten Säure können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas, und an dem braunen Niederschlage, der in ihnen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht, und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht auflöslich ist, sehr gut erkannt werden. Sie lassen sich in dieser Hinsicht nur mit den Auflösungen des Zinnoxyduls verwechseln. In den Zinnoxydulauflösungen entsteht zwar durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ebenfalls ein brauner Niederschlag, doch löst sich dieser in einem Ueberschusse des Fällungsmittels viel schwerer auf (S. 174.); auch unterscheiden sich noch die Auflösungen des Zinnoxyduls von denen der tellurichten Säure durch das Verhalten gegen Ammoniak und kohlensaure Alkalien, vorzüglich aber durch ihr Verhalten gegen eine Goldauflösung (S. 171.), in welcher die tellurichte Säure keine dem Cassischen Purpur ähnliche Verbindung bildet. — Ueberhaupt zeichnet sich die tellurichte Säure von fast allen andern Oxyden, in deren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein Niederschlag bewirkt wird, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, dadurch aus, dafs sie flüchtig ist. Von dem Antimonoxyd unterscheidet sie sich auf die Weise vor dem Löthrohre, wie es oben angegeben worden ist, und in ihren Auflösungen durch die verschiedene Farbe des durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlags. Mit den Säuren des Arseniks ist die tellurichte Säure nicht zu verwechseln.

4. Säuren des Stickstoffs.

a. Salpetersäure, $\dddot{N}$.

Die Salpetersäure ist in ihrem wasserfreien Zustande noch nicht dargestellt worden; sie bildet mit dem Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit, und verflüchtigt sich im concentrirtesten Zustande schon unter dem Kochpunkte des Wassers; bei einem gröſseren Wassergehalte hingegen, in welchem Zustande sie häufiger angewandt wird, steigt der Kochpunkt der Säure bis zu 120° C., und in gläsernen Gefäſsen selbst bis zu 125°. Wird die Säure indessen mit noch mehr Wasser verdünnt, so wird der Kochpunkt der verdünnten Säure um so niedriger, je gröſser die Menge des hinzugesetzten Wassers ist. Die concentrirteste Säure zersetzt sich sehr leicht; wird sie destillirt, so bilden sich rothe Dämpfe von salpetrichter Säure, und sie färbt sich gelb. Auch durch das Sonnenlicht und durch mehrere andere Umstände wird sie gelb gefärbt, wobei zugleich eine Sauerstoffentwickelung statt findet.

Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure, von der Stärke wie sie gewöhnlich im Handel vorkommt, oxydirt die meisten Substanzen. Die meisten Metalle werden von ihr oxydirt; ein Theil der Säure wird dabei desoxydirt und verwandelt sich gewöhnlich in Stickstoffoxyd, seltener in Stickstoffoxydul oder salpetrichte Säure. Das Stickstoffoxyd entweicht gasförmig und wird beim Entweichen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu salpetrichter Säure oxydirt. Es entwickeln sich daher gelbrothe Dämpfe, wenn ein Metall mit Salpetersäure behandelt wird. Auch Metalle, die in andern verdünnten Säuren sich mit Wasserstoffgasentwickelung auflösen, werden durch die Salpetersäure unter den eben angeführten Erscheinungen oxydirt. Die gebildeten Metalloxyde lösen sich fast alle, Zinnoxyd, Antimonoxyd und tellurichte Säure ausgenommen, in dem nicht zersetzten Theile der Säure auf.

— Nur wenige Metalle, Platin, Rhodium, Iridium und Gold, werden durch die Salpetersäure nicht angegriffen. Die concentrirteste farblose Säure oxydirt die meisten Metalle, namentlich Kupfer und Eisen, nicht, wohl aber das Zink. — Die organischen Substanzen werden gleichfalls durch die Salpetersäure oxydirt; die meisten derselben werden, wenn die Oxydation in der Wärme fortgesetzt und eine wasserhaltige Salpetersäure angewandt wird, in Kohlensäure, und endlich in Oxalsäure verwandelt; dabei wird die Salpetersäure, wenn sie im Ueberschusse vorhanden ist, nicht gefärbt. Von einem Ueberschusse der concentrirtesten Säure werden die organischen Substanzen in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Viele organische Substanzen werden, wenn sie mit weniger Salpetersäure behandelt werden, als zu ihrer vollständigen Oxydation erforderlich ist, charakteristisch gelb gefärbt, wie z. B. die Haut des menschlichen Körpers; eben so werden auch die Korkstöpsel der Flaschen, in welchen Salpetersäure aufbewahrt wird, gelb gefärbt und zerfressen.

Die Salpetersäure bildet fast mit allen Basen leicht auflösliche Salze, und kann daher aus ihren Auflösungen durch Auflösungen anderer Salze nicht gefällt werden. Nur einige wenige, schon oben angeführte Oxyde (Zinnoxyd, Antimonoxyd und tellurichte Säure) lösen sich nicht in ihr auf. Man kann daher die Salpetersäure in ihrem mit Wasser sehr verdünnten Zustande, so wie in den Auflösungen der salpetersauren Salze, wenn man kleine Mengen derselben zu untersuchen hat, oft schwerer als andere Säuren entdecken.

Sehr kleine Mengen von aufgelösten salpetersauren Salzen erkennt man am besten, wenn man die Auflösung bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs abdampft, und das trockne salpetersaure Salz auf die weiter unten anzuführende Weise untersucht. Ist freie Salpetersäure in einer Auflösung enthalten, so sättigt man sie mit einer Base, am besten durch Kali, dampft die Auflösung vorsichtig

bis zur Trocknifs ab, und untersucht das trockne Salz auf dieselbe Weise.

Die Methoden, um Salpetersäure und salpetersaure Salze in Auflösungen zu finden, sind folgende:

Man setzt zu der Auflösung des salpetersauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas ächtes Blattgold; dieses wird dann beim Erhitzen aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Bleibt das Blattgold unaufgelöst, so ist keine Salpetersäure vorhanden. Um mit Sicherheit zu erkennen, ob Gold aufgelöst sei, prüft man die Flüssigkeit, nach Trennung des unaufgelöst gebliebenen Goldes, vermittelst Zinnchlorür (S. 171.).

Man fügt zu der Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthalten soll, concentrirte Schwefelsäure, dem Volumen nach nicht weniger als ein Viertel der zu untersuchenden Flüssigkeit. Nach dem Erkalten setzt man nach und nach eine concentrirte Auflösung eines Eisenoxydulsalzes, wozu man am besten schwefelsaures Eisenoxydul nehmen kann, hinzu. Die Salpetersäure wird durch die zuerst hinzugefügte Menge des Eisenoxydulsalzes in Stickstoffoxyd verwandelt, das die später hinzugefügte Eisenoxydulsalzauflösung tief dunkelbraunschwarz, selbst bei kleinen Mengen von vorhandener Salpetersäure, färbt. Die dunkle Farbe der Flüssigkeit verschwindet nach einiger Zeit. — Diese Methode ist, nach Richemont, die empfindlichste für die Entdeckung der kleinsten Mengen von Salpetersäure; doch ist der Zusatz einer großen Menge von Schwefelsäure nothwendig, ohne welche der Versuch nicht gelingt.

Kleine Mengen von aufgelöster Salpetersäure, oder von salpetersauren Salzen, entdeckt man noch dadurch, dafs man zu der Flüssigkeit, in welcher sie aufgelöst sind, so viel von einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure mischt, dafs sie dadurch deutlich schwach bläulich gefärbt wird, worauf man etwas Schwefelsäure hinzusetzt und sie zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird da-

durch entweder entfärbt, oder bei geringeren Mengen verliert sie die blaue Farbe und wird gelb. Setzt man zu der Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Chlornatrium, so läfst sich dadurch $\frac{1}{100}$ Salpetersäure mit Leichtigkeit noch entdecken. Diese Probe ist von Liebig angegeben, steht aber an Empfindlichkeit der so eben erwähnten nach.

Hat man ein salpetersaures Salz in fester Form, so findet man die Gegenwart der Salpetersäure darin durch folgende Eigenschaften:

Wenn die salpetersauren Salze mit Kohlenpulver gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt werden, verpuffen sie unter Funkensprühen. Dies ist die gewöhnlichste Methode, um die Gegenwart der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen zu erkennen. — Man macht diesen Versuch am besten auf die Weise, dafs man das salpetersaure Salz, wenn es leicht schmelzbar ist, wie z. B. salpetersaures Kali, in einem kleinen Porcellantiegel schmilzt, und auf die geschmolzene Masse kleine Mengen eines organischen, kohlehaltigen Körpers, wie z. B. kleine Mengen von Holz oder Papier, wirft, die mit Heftigkeit und starker Feuererscheinung oxydirt werden. — Erhitzt man das salpetersaure Salz stärker, und wirft gepulverten Schwefel in die schmelzende Masse, so verbrennt dieser mit aufserordentlich stark leuchtender weifsgelber (nicht blauer) Flamme, so dafs das Auge den Glanz derselben kaum zu ertragen vermag.

Mengt man die salpetersauren Salze mit Kupferfeile, und übergiefst sie in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, so entwickeln sie bei der gewöhnlichen Temperatur pomeranzengelbe Dämpfe von salpetrichter Säure. Werden sie nicht mit Kupferfeile gemengt, und für sich allein mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sie ungefärbte saure Dämpfe von Salpetersäure, die weifse Nebel bilden, wenn ein Glas-

stab, mit Ammoniak befeuchtet, über die Oberfläche des Gefäſses gehalten wird.

Löst man etwas Zink in Quecksilber auf, so daſs dadurch die Flüssigkeit des Quecksilbers nur wenig vermindert wird, übergieſst dann etwas von diesem Amalgam in einem kleinen Porcellanschälchen mit neutraler Eisenchlorürauflösung, so daſs es davon bedeckt wird, und läſst nun eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes durch die Auflösung auf das Quecksilber fallen, so entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck da, wo das salpetersaure Salz gelegen hat. Durch diese Methode, die Runge angegeben hat (Poggendorff's Annalen, Bd. IX., S. 479.), kann man sehr kleine Mengen eines festen salpetersauren Salzes entdecken. — Auch Flüssigkeiten, die Salpetersäure oder salpetersaure Salze enthalten, bewirken eine Schwärzung an mehreren Stellen des Amalgams, doch nicht so deutlich, wie feste Salze.

Die salpetersauren Salze werden durch's Glühen alle zerstört. Einige von ihnen entwickeln beim Glühen zuerst Sauerstoffgas und verwandeln sich in salpetrichtsaure Salze, die durch stärkere Hitze wiederum zersetzt werden. Andere salpetersaure Salze, vorzüglich solche, welche ein eigentliches Metalloxyd zur Base haben, entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas und salpetrichte Säure; erhitzt man diese daher in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weiſsem Glase über einer Spirituslampe, so füllt sich die Glasröhre mit gelbrothen Dämpfen an, wodurch in ihnen die Gegenwart der Salpetersäure leicht erkannt werden kann. Nur wenige salpetersaure Salze verlieren durch's Glühen mit ihrem Krystallisationswasser die Salpetersäure unzersetzt. Das salpetersaure Ammoniak wird durch Erhitzen in Stickstoffoxydul und in Wasser verwandelt.

Von den angeführten Versuchen geben diejenigen, nach welchen die Salpetersäure in den salpetersauren Sal-

zen durch Kupferfeile und Schwefelsäure, so wie durch Schwefelsäure und Eisenoxydulsalz erkannt wird, die unzweideutigsten Resultate. Die Erscheinungen, die bei den andern Versuchen statt finden, können auch noch, aufser durch Salpetersäure, durch andere Substanzen hervorgebracht werden.

---

b. Salpetrichte Säure, $\dddot{N}$.

Die salpetrichte Säure ist in ihrem reinen Zustande bei starker Abkühlung tropfbar-flüssig, und hat dann eine dunkelgrüne Farbe; bei noch stärkerer Abkühlung wird sie farblos. Sie ist sehr flüchtig; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie gasförmig und hat eine dunkel gelbrothe Farbe. Im reinen Zustande kommt sie wohl nie bei analytischen Untersuchungen vor, wohl häufiger aber ihre Verbindung mit Salpetersäure, welche von einigen Chemikern für eine eigne Oxydationsstufe gehalten, und dann salpetrichte Säure genannt wird, während die eigentliche salpetrichte Säure bei diesen untersalpetrichte Säure heifst.

Die salpetrichte Säure löst sich in Wasser auf, doch erleidet sie dabei eine theilweise Zersetzung. Es entwikkelt sich dabei Stickstoffoxyd, und es bildet sich eine Verbindung von Salpetersäure, salpetrichter Säure und Wasser.

Die Verbindungen der salpetrichten Säure mit Basen können nicht unmittelbar hervorgebracht werden. Sie haben viel Aehnlichkeit mit den salpetersauren Verbindungen, und verpuffen wie diese beim Erhitzen, wenn sie mit Kohlenpulver gemengt sind. Man kann sie jedoch von diesen durch folgende Methoden sehr gut unterscheiden.

Setzt man zu der Auflösung eines salpetrichtsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas Blattgold, so wird dieses beim Erhitzen der Flüssigkeit, wenn nicht zugleich auch ein salpetersaures Salz vorhanden ist, nicht aufgelöst. Im concentrirten Zustande ist zwar die Flüs-

sigkeit etwas gelblich, doch rührt diese Färbung nicht von aufgelöstem Golde her, und sie verschwindet bei der Verdünnung mit Wasser.

Setzt man zu den Auflösungen der salpetrichtsauren Salze Schwefelsäure oder Essigsäure, so wird aus ihnen die salpetrichte Säure zwar ausgeschieden, sie zersetzt sich indessen gleich in Salpetersäure, welche in der Auflösung zurückbleibt, und in Stickstoffoxyd, welches als Gas entweicht und gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure bildet, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Kohlensäure zersetzt die salpetrichtsauren Salze nicht.

Werden die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze destillirt, so entwickelt sich beim langsamen Kochen Stickstoffoxydgas, das sich beim Zutritt der Luft in gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure verwandelt, während die Auflösung dann ein salpetersaures Salz enthält. Kocht man die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze an der Luft, so verwandeln sich diese leicht in salpetersaure Salze.

Behandelt man eine Auflösung, die salpetrichte Säure oder ein salpetrichtsaures Salz enthält, auf die Weise mit concentrirter Schwefelsäure und einem E i s e n o x y d u l s a l z, wie dies zur Entdeckung der Salpetersäure und der salpetersauren Salze geschieht (S. 235.), so entstehen zwar dieselben Erscheinungen, doch bringen die ersten Tropfen der hinzugefügten Eisenoxydulsalzauflösung sogleich die tief dunkelbraunschwarze Färbung hervor, während bei Gegenwart von Salpetersäure dies erst bei den etwas später hinzugefügten Mengen jener Auflösung geschieht.

Die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, bläuen geröthetes Lackmuspapier.

Die salpetrichte Säure kann in ihren Verbindungen vielleicht nur mit Salpetersäure verwechselt werden; von dieser unterscheidet sie sich durch die angeführten Eigenschaften.

Die Verbindung der salpetrichten Säure mit Salpetersäure, welche von einigen Chemikern, wie oben angeführt wurde, für eine eigenthümliche Säure gehalten wird, ist in der sogenannten rauchenden Salpetersäure enthalten; diese besteht, nach Mitscherlich (Poggendorff's Annalen, Bd. XV., S. 618.), aus einer Auflösung der salpetrichten Salpetersäure in Salpetersäure. Durch Wasser wird sie gröfstentheils zersetzt, indem sich die in ihr enthaltene salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt, während Stickstoffoxyd entwickelt wird. In der mit Wasser verdünnten rauchenden Salpetersäure ist jedoch immer noch etwas salpetrichte Säure enthalten. Durch die Verdünnung mit vielem Wasser verliert die rauchende Salpetersäure ihre eigenthümliche gelbrothe Farbe und wird farblos. Setzt man indessen erst sehr wenig, und nach und nach mehr Wasser zur rauchenden Salpetersäure, so wird ihre Farbe erst grün, dann blau, und zuletzt endlich farblos.

Von den niedrigeren Oxyden des Stickstoffs, dem Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul, wird weiter unten gehandelt werden.

5. Säuren des Chlors.

a. Ueberchlorsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$

Diese Säure, welche man aus dem überchlorsauren Kali durch Zersetzung vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhält, ist, wenn sie möglichst vom Wasser befreit worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur, nach Sérullas, fest und krystallinisch, und schmilzt bei 45° C. An der Luft zieht sie sehr rasch Feuchtigkeit an, und bildet

da-

dabei dicke weiſse Dämpfe. Die Auflösung der Ueberchlorsäure im Wasser kann durch vorsichtiges Abdampfen bis zu einer Dichtigkeit von 1,65 gebracht werden. Diese Säure kocht bei 200°. Sie bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet und nicht bleicht, und Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst.

Wird die flüssige Ueberchlorsäure mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so wird sie gröſstentheils zersetzt. Die Mischung wird gelb, und bis zum Sieden erhitzt, läſst sie Chlor- und Sauerstoffgas entweichen, während ein kleiner Theil der Ueberchlorsäure unzersetzt als feste Säure überdestillirt.

Eine Auflösung von schweflichter Säure, von Schwefelwasserstoff, so wie Chlorwasserstoffsäure, zersetzen die Ueberchlorsäure nicht, selbst wenn dieselbe mit jenen Reagentien erhitzt wird. Auch Alkohol verändert ebenfalls dieselbe nicht. Wird Papier mit der Säure, selbst im concentrirten Zustande, getränkt, so entzündet sich dasselbe nicht; wohl aber erhält dasselbe die Eigenschaft, lebhafte Funken mit einem heftigen Knistern, und zuweilen mit Detonation umherzusprühen, wenn es auf eine glühende Kohle gelegt wird. Wird die Ueberchlorsäure in einer Röhre, oder in einer Retorte, bis zum Sieden erhitzt, und nähert man an der Mündung derselben den Dämpfen der Säure ein Stück trockenes Papier, so entzündet sich dasselbe lebhaft.

Die Salze, welche die Ueberchlorsäure mit Basen bildet, sind, das mit Kali und Ammoniak ausgenommen, im Wasser sehr leicht löslich. Die meisten zerflieſsen schon an der Luft, und sind auch im Alkohol auflöslich; nur die Verbindungen der Ueberchlorsäure mit Kali, Ammoniak, Bleioxyd und Quecksilberoxydul zerflieſsen nicht an der Luft. — Die Verbindung der Ueberchlorsäure mit Kali ist sehr schwerlöslich und im Alkohol ganz unauflöslich. Sie ist etwas schwerlöslicher als zweifach wein-

16

steinsaures Kali, daher entsteht, nach Sérullas, in einer gesättigten Auflösung von letzterem Salze durch Ueberchlorsäure ein sehr geringer Niederschlag von überchlorsaurem Kali.

Die Salze der Ueberchlorsäure sind nur neutral. Die Auflösungen der überchlorsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, verändern nicht das Lackmuspapier.

Durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden die überchlorsauren Salze, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur, nicht verändert. Werden die überchlorsauren Salze auf glühende Kohlen geworfen, so sprühen sie mehr oder weniger heftig Funken. Die Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas, und verwandeln sich in ein Chlormetall. In der Auflösung eines geglühten überchlorsauren Salzes bringt daher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, während die Auflösung des nicht geglühten überchlorsauren Salzes, wenn sie rein ist, nicht dadurch getrübt wird.

Die Verbindungen der Ueberchlorsäure können dadurch sehr leicht erkannt werden, dafs die wichtigsten derselben durch's Glühen Sauerstoffgas entwickeln und sich in Chlormetalle verwandeln. Wie sich die Ueberchlorsäure und ihre Salze von der Chlorsäure und deren Salzen unterscheidet, wird weiter unten gezeigt werden.

---

b. Chlorsäure, $\overset{.:.}{\mathrm{Cl}}$.

Die Chlorsäure ist in ihrem wasserhaltigen Zustande eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, die man durch gelindes Abdampfen bei einer sehr gelinden Hitze, oder besser bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke, vermittelst Schwefelsäure, bis zu einer ölartigen Consistenz bringen kann. Im mit Wasser verdünnten

Zustande röthet sie zuerst Lackmuspapier, bleicht es aber nachher. Von concentrirter Chlorsäure wird Papier, welches in dieselbe getaucht wird, beim Herausziehen lebhaft entzündet; es stöfst dabei einen Geruch aus, welcher dem der Salpetersäure ähnlich ist, und welcher der erwärmten concentrirten Chlorsäure eigenthümlich zu sein scheint. Die Chlorsäure löst, wie die meisten andern Säuren, Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Die Chlorsäure verwandelt die schweflichte Säure in Schwefelsäure, und wird selbst dadurch zu Chlor desoxydirt; — Schwefelwasserstoffgas verwandelt sie in Schwefelsäure, Schwefel und in Wasser; die Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie in Chlor und Wasser. Durch diese Reactionen unterscheidet sie sich wesentlich von der Ueberchlorsäure.

Alkohol und Aether verändern die Chlorsäure im concentrirten Zustande sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entsteht dabei eine starke Erhitzung, so dafs sie in's Sieden gerathen. Bei sehr wenig Alkohol und viel Säure ist die Wirkung so heftig, dafs ersterer sich entzündet. Es wird hierbei Chlor entwickelt und Essigsäure gebildet.

Wird die concentrirte Chlorsäure in einer Retorte erhitzt, so wird sie zersetzt. Es bildet sich Ueberchlorsäure, welche überdestillirt, während Chlor- und auch Sauerstoffgas sich entwickeln.

Die Chlorsäure bildet Verbindungen mit Basen, welche wohl weit häufiger ein Gegenstand der Untersuchung sind, als die Säure selbst, da sie technisch benutzt werden. Sie sind in Wasser sehr leichtlöslich, nur das chlorsaure Kali löst sich schwer darin auf. Es ist indessen das chlorsaure Kali im Wasser lange nicht so schwerlöslich, wie das überchlorsaure Kali. In einer concentrirten Auflösung des chlorsauren Kali's wird daher durch Ueberchlorsäure eine starke Fällung von überchlorsaurem

16 *

Kali bewirkt. Im heifsen Wasser ist es bei weitem auflöslicher als im kalten.

Aufser den Salzen der Chlorsäure mit dem Kali, dem Natron, dem Ammoniak, der Baryterde, der Strontianerde, dem Bleioxyd und dem Silberoxyd, zerfliefsen die übrigen chlorsauren Salze an der Luft. Wegen der Leichtlöslichkeit der chlorsauren Salze kann aus den Auflösungen derselben die Säure nicht durch eine Base oder durch Auflösungen anderer Salze als ein chlorsaures Salz gefällt werden; nur durch eine concentrirte Auflösung von Kali oder eines Kalisalzes kann aus concentrirten Auflösungen leichtlöslicher chlorsaurer Salze chlorsaures Kali niedergeschlagen werden. Die Auflösungen chlorsaurer Salze werden daher auch, wenn sie rein sind, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt; sie sind aber, wenn sie nicht unmittelbar durch Sättigung reiner Chlorsäure mit Basen bereitet worden sind, häufig mit Chlormetall verunreinigt, von welchem sie oft schwer zu trennen sind; daher werden auch die Auflösungen derselben häufig durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt. — Die Auflösungen der reinen chlorsauren Salze zeigen keine Wirkung auf Lackmus, welche von der Säure herrührt. Die Chlorsäure bildet nur neutrale Salze mit Basen.

Werden die trocknen Verbindungen der Chlorsäure mit Alkalien, alkalischen Erden und andern starken Basen geglüht, so entwickeln sie Sauerstoffgas, und verwandeln sich zuerst in Chlormetalle und überchlorsaure Salze, welche letztere durch eine stärkere Hitze wiederum in Sauerstoff, welches gasförmig entweicht, und in Chlormetalle, welche zurückbleiben, zerfallen. — Man braucht nur eine kleine Menge des chlorsauren Salzes in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, über einer Spirituslampe zu erhitzen, um sich von der Entwickelung des Sauerstoffgases dadurch leicht zu überzeugen, dafs man an das offene Ende der Glasröhre ein

glimmendes Holzstäbchen hält, welches sich darauf sogleich entzündet und heftig fortbrennt. Wenn der geglühte Rückstand in Wasser aufgelöst wird, so entsteht in dieser Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein starker Niederschlag von Chlorsilber.

Uebergiefst man die chlorsauren Salze in offenen Gefäfsen, z. B. in einer etwas weiten, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase, mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so entwickeln sich Dämpfe von unterchlorichter Säure, welche gelbgrün sind, und ungefähr die Farbe des Chlors haben, nur dunkler gefärbt sind. Bei diesem Versuche ist es nothwendig, nur kleine Mengen des Salzes anzuwenden, und das Ganze nicht zu erwärmen, weil sonst eine Explosion statt finden würde. Das chlorsaure Salz wird dadurch in ein zweifach schwefelsaures und in ein überchlorsaures Salz verwandelt. — Werden die chlorsauren Salze mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und vorsichtig erwärmt, so werden sie gelb und entwickeln gelbgrün gefärbte Dämpfe von Chlor.

Erhitzt man chlorsaure Salze, doch nur vorzüglich solche, welche kein Krystallisationswasser enthalten, gemeinschaftlich mit Schwefel, Kohle oder kohlenhaltigen Körpern, wie z. B. Zucker, einigen Metallen und Schwefelmetallen, vorzüglich aber mit Phosphor, so verpuffen sie sehr heftig, weshalb man bei diesen Versuchen sehr vorsichtig sein, und nur mit sehr kleinen Mengen arbeiten mufs. Wenn die chlorsauren Salze mit Schwefel oder Zinnober, vorzüglich aber mit Phosphor gemengt sind, so verpuffen sie schon, wenn man sie auf einen Ambofs legt und mit dem Hammer darauf schlägt; auch geschieht das Verpuffen schon durch Stofsen in einem Mörser von Metall. — Wird ein Gemenge von chlorsauren Salzen und Schwefel mit rauchender Schwefelsäure befeuchtet, so schlägt aus dem Gemenge eine Flamme hervor; nimmt man gewöhnliches englisches Vitriolöl dazu,

so entsteht nicht immer eine Flamme. Es geschieht aber immer eine heftige Einwirkung, und es entwickelt sich in beiden Fällen ein Geruch nach Chlorschwefel.

Durch die heftigen Verpuffungen beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, so wie dadurch, dafs die wichtigsten chlorsauren Salze durch's Glühen sich in Sauerstoff und in ein Chlormetall verwandeln, können dieselben leicht erkannt werden. Von den überchlorsauren Salzen unterscheiden sie sich im trocknen Zustande, oder auch in concentrirten Auflösungen dadurch, dafs erstere durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sich nicht verändern, während die chlorsauren Salze dadurch zersetzt werden, sich gelb färben und ein gelbgrünes Gas entwickeln. Von den salpetersauren und salpetrichtsauren Salzen unterscheiden sich die chlorsauren Salze schon dadurch, dafs bei erstern das durch Behandlung mit Schwefelsäure entwickelte Gas gelbroth und nicht gelbgrün ist, und nicht den bekannten Geruch des Chlors besitzt. — Die reine Chlorsäure unterscheidet sich von der Ueberchlorsäure dadurch, dafs letztere nicht durch Chlorwasserstoffsäure, schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und Alkohol zersetzt wird.

---

c. Unterchlorichte Säure, $\dot{Cl}$.

Die unterchlorichte Säure bildet, nach Balard, in ihrer Auflösung im Wasser, wenn man dieselbe durch Absorption von Chlorgas vermittelst eines Gemenges von Quecksilberoxyd und Wasser erhalten hat, eine durchsichtige Flüssigkeit, die, wenn sie concentrirt ist, etwas gelblich gefärbt ist. Sie hat einen durchdringenden Geruch, der sehr verschieden von dem des Chlors ist, und einen starken, aber nicht sauren Geschmack. Sie zersetzt die meisten organischen Substanzen unter Entwickelung von Kohlensäure- und Chlorgas; Indigo wird in eine gelbe, etwas bittere Substanz verwandelt. Sie greift die Oberhaut

stark an und färbt sie braunroth. Sie zersetzt sich leicht, besonders im concentrirten Zustande, in Chlor, das gasförmig entweicht, und in Chlorsäure. Bei der Kochhitze des Wassers ist diese Zersetzung nur gering, so dafs man sie im Wasserbade destilliren und concentriren kann.

Die reine Säure ist gasförmig, von gelber Farbe, der des Chlorgases ähnlich, so dafs sie durch die Farbe leicht mit diesem verwechselt werden kann; der Geruch ist dem der wasserhaltigen Säure ähnlich. Sie wird vom Wasser und vom Quecksilber absorbirt, zerlegt sich bei höherer Temperatur mit Detonation in Chlor- und in Sauerstoffgas, zersetzt sich vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlor und in Wasser, verwandelt Metalle in Oxyde und Chloride, oxydirt Brom und Jod, so wie auch Schwefel, Selen, Phosphor und Arsenik zu Säuren; erstere beide ohne, letztere vier mit Detonation, wobei Chlor frei wird, das sich mit dem Ueberschufs der Substanz verbindet.

Die wasserhaltige Säure verbindet sich mit starken Basen, vorzüglich mit den Alkalien und alkalischen Erden, zu unterchlorichtsauren Salzen, welche indessen leicht zersetzt werden können. Sie erhalten sich länger unzersetzt beim Ueberschufs von Base, und bei niedriger Temperatur; bei dieser können sie im luftleeren Raume bis zur Trocknifs abgedampft werden. Bei etwas erhöhter Temperatur verwandeln sie sich in chlorsaure Salze und Chlormetalle, wobei sich häufig etwas Sauerstoffgas entwickelt, wenn die Base im Ueberschusse vorhanden ist.

Diese unterchlorichtsauren Salze sind identisch mit den Verbindungen, welche man erhält, wenn man durch verdünnte Auflösungen von reinen oder kohlensauren Alkalien, oder durch Kalkhydrat Chlorgas leitet, nur dafs diese mit den entsprechenden Chlormetallen gemengt sind. Diese Verbindungen sind in technischer Hinsicht sehr wichtig, und kommen gewifs bei weitem häufiger bei Untersuchungen vor, als die reinen unterchlorichtsauren Salze.

Viele Chemiker haben sie sonst für Verbindungen von Chlor mit den oxydirten Basen, mit welchen sie dargestellt sind, gehalten, und sie sind daher allgemein unter dem Namen Chlorkali, Chlornatron und Chlorkalk bekannt, weshalb sie der Kürze wegen hier noch so genannt werden.

Chlorkali und Chlornatron lösen sich vollständig in Wasser auf; der Chlorkalk läfst bei der Behandlung mit Wasser Kalkhydrat ungelöst zurück. Die Auflösungen haben einen eignen, der wäfsrigen Auflösung der unterchlorichten Säure ähnlichen Geschmack, und unterscheiden sich von den Auflösungen der Verbindungen, welche die Chlorsäure und Ueberchlorsäure mit Basen bilden, dadurch, dafs sie die Farbe des Lackmuspapiers und andere Farben organischen Ursprungs zerstören; selbst Indigo wird von ihnen leicht zerstört, doch geschieht dies besonders erst beim Zusatz einer verdünnten Säure.

Setzt man zu den Auflösungen dieser Verbindungen einen Ueberschufs von verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und andern Säuren, selbst Salpetersäure, so entwickeln sie Chlorgas, und zerstören dadurch den Geruch von faulenden thierischen Stoffen. Essig und andere vegetabilische Säuren entwickeln das Chlorgas aus ihnen mit minderer Heftigkeit. Auch die Kohlensäure der Luft entwickelt allmählig Chlor aus ihnen, weshalb sie, wie die festen Verbindungen, schwach danach riechen, und sich nach langer Zeit durch Berührung mit Luft in kohlensaure Salze verwandeln. Läfst man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Auflösung der Chloralkalien streichen, so entwickelt sich das Chlorgas aus ihnen schneller. Das Chlorgas, welches durch Säuren aus den Chloralkalien entwickelt wird, enthält gewöhnlich kleine Mengen von unterchlorichter Säure. — Aus reinen unterchlorichtsauren Alkalien, wenn sie ganz frei von den entsprechenden beigemengten Chlormetallen sind, kann man durch concentrirte Phosphorsäure die unter-

chlorichte Säure als Gas austreiben, doch ist es schwer, diese ganz frei von Chlorgas zu erhalten.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird, wenn diese in sehr geringer Menge hinzugesetzt wird, ein weifser Niederschlag von Chlorsilber in den Auflösungen der Chloralkalien und des Chlorkalks hervorgebracht, da sie Chlormetall enthalten; setzt man eine grofse Menge von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der durch die überschüssige Base bewirkt wird, welche diese Auflösungen enthalten. Wenn daher Salpetersäure zu diesem schwarzen Niederschlage gesetzt wird, so verwandelt er sich in einen weifsen, käsichten Niederschlag von Chlorsilber.

Wird zu diesen Auflösungen eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd im Uebermaafs gesetzt, so entsteht dadurch ein Niederschlag, der im ersten Augenblicke weifs ist, aber bald anfängt gelb zu werden. Aus der filtrirten Auflösung setzt sich mit der Zeit braunes Bleisuperoxyd ab.

Dampft man die Auflösungen der Chloralkalien ab, so zerlegen sie sich, wie die reinen unterchlorichtsauren Salze, nach und nach in Chlormetalle und in chlorsaure Salze.

Wenn diese Verbindungen im festen Zustande in einer Retorte über der Spirituslampe erhitzt werden, so entweicht zuerst eine geringe Menge von Chlor, und die unterchlorichtsauren Salze verwandeln sich in Chlormetalle und in chlorsaure Salze, welche letztere bei fortgesetzter Erhitzung sich in Chlormetalle und in Sauerstoff zersetzen, welches gasförmig entweicht und leicht erkannt werden kann, wenn ein glimmender Holzspahn an die Mündung des Retortenhalses gehalten wird.

Die Entwickelung von Chlorgas, durch Behandlung der Auflösungen der Verbindungen der unterchlorichtsau-

ren Basen mit Chlormetallen (Chloralkalien), mit verdünnten Säuren, so wie die Entwickelung von Sauerstoffgas beim Erhitzen derselben, zeichnen dieselben vor andern Verbindungen aus.

6. Bromsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{B}}$.

Die Bromsäure bildet in ihrem wasserhaltigen Zustande eine farblose oder schwach röthliche Flüssigkeit, welche zwar, wie die Chlorsäure, vorsichtig bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, aber nicht destillirt werden kann, ohne dafs ein Theil davon in Brom und in Sauerstoffgas zersetzt wird. Sie röthet das Lackmuspapier, doch wenn es längere Zeit damit in Berührung bleibt, so wird es gebleicht. Durch Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, schweflichte Säure und durch Schwefelwasserstoff wird sie auf ähnliche Weise wie die Chlorsäure zersetzt, und Brom wird dabei frei. Auch Alkohol und Aether zerlegen die Bromsäure sehr schnell und unter starker Wärmeentwickelung in Brom und in Essigsäure, welche zum Theil mit dem unzersetzten Alkohol Essigäther bildet.

Die Bromsäure bildet mit einigen Basen, welche mit der Chlorsäure im Wasser auflösliche Salze geben, Verbindungen, die schwerlöslich und unlöslich sind. In den Auflösungen der bromsauren Salze entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wenn sie auch frei von Brommetall sind, ein weifser Niederschlag, welcher in Ammoniak auflöslich, und in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist; vom Chlorsilber unterscheidet sich dieser Niederschlag dadurch, dafs er durch Einwirkung des Lichtes fast gar nicht geschwärzt wird, und, wie die bromsauren Salze überhaupt, wenn er mit Kohle gemengt ist, beim Erhitzen verpufft.

Eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt ebenfalls in den concentrirten Auflösungen der bromsauren Salze einen weifsen Niederschlag,

welcher aber schon in einer gröfsern Menge Wasser auflöslich ist.

Die bromsauren Salze werden im festen Zustande auf ähnliche Weise, wie die chlorsauren Salze, durch's Glühen unter Sauerstoffgasentwickelung in Brommetalle verwandelt, welche auf eine Weise, wie es weiter unten wird gezeigt werden, erkannt werden können. Sie verpuffen mit fast gleicher Heftigkeit, wie die chlorsauren Salze, wenn sie mit Schwefel, Kohle oder andern brennbaren Körpern gemengt sind, beim Erhitzen, und oft sogar durch den Stofs; das Gemenge entzündet sich auch, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure befeuchtet. Wenn das bromsaure Salz Krystallisationswasser enthält, sind diese Erscheinungen weniger heftig.

Uebergiefst man die bromsauren Salze vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre in der Kälte, so entwickelt sich Bromgas, das an seiner hyacinthrothen Farbe erkannt werden kann, und Sauerstoffgas. Die meisten bromsauren Salze werden auf gleiche Weise sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Salpetersäure zersetzt, wenn man sie in sehr wenigem Wasser auflöst, darauf eine dieser Säuren hinzufügt, und dann das Ganze erwärmt. Es färbt sich dabei die ganze Flüssigkeit durch das ausgeschiedene Brom schön hyacinthroth. Manches bromsaure Salz, wie z. B. die bromsaure Baryterde, wird nicht in seiner Auflösung, sondern nur im festen Zustande auf diese Weise zersetzt.

Die bromsauren Salze haben die meiste Aehnlichkeit mit den chlorsauren Salzen. Von diesen unterscheiden sie sich in ihren Auflösungen dadurch, dafs in ihnen durch salpetersaure Silberoxydauflösung ein Niederschlag erzeugt wird, und im festen Zustande dadurch, dafs sie bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte kein gelbgrünes Gas, sondern ein hyacinthrothes Gas ent-

wickeln, dessen Farbe Aehnlichkeit mit der der salpetrichten Säure hat. Von den salpetrichtsauren Salzen unterscheiden sich aber die bromsauren Salze durch die Zersetzung beim Glühen. Von andern Salzen unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie heftig verpuffen, wenn sie mit brennbaren Stoffen gemengt und dann erhitzt werden.

Die Existenz einer unterbromichten Säure, $\dot{B}$, ist sehr wahrscheinlich, aber noch nicht bestimmt erwiesen.

7. Säuren des Jods.

a. Ueberjodsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$.

Die wasserhaltige Ueberjodsäure, nach Magnus und Ammermüller aus dem neutralen überjodsauren Silberoxyd durch Behandlung mit Wasser erhalten, welches die Hälfte der Säure aus demselben auszieht und basisch überjodsaures Silberoxyd ungelöst zurückläfst, kann durch gelindes Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Die krystallisirte Säure wird durch den Zutritt der Luft nicht verändert und zerfliefst nicht; durch's Erhitzen zerfällt sie zuerst in Sauerstoffgas und in Jodsäure; später wird auch diese in Sauerstoffgas und in Jod verwandelt. Die Auflösung der Säure im Wasser kann gekocht werden, ohne sich dadurch zu zersetzen. Chlorwasserstoffsäure zersetzt dieselbe unter Entwickelung von Chlor.

Die Ueberjodsäure bildet mit den Alkalien, so wie mit dem Silberoxyd, neutrale und basische Salze. Die beiden Kalisalze sind sehr schwerlöslich, ungefähr so wie das überchlorsaure Kali. Das neutrale Natronsalz ist leichtlöslich, das basische beinahe unlöslich. Das neutrale Silberoxydsalz, welches oranienfarben ist, wird durch's Wasser zersetzt; das daraus entstehende basische Salz, das eine gelbe, und nach Behandlung mit warmem Wasser, eine rothbraune Farbe und einen geringeren Wassergehalt als das gelbe Salz besitzt, ist im Wasser unlöslich. Das basische Silberoxydsalz fällt selbst aus den

mit Salpetersäure versetzten Auflösungen der neutralen oder basischen überjodsauren Alkalien, vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wodurch die Ueberjodsäure in ihnen mit erkannt werden kann.

Die überjodsauren Salze werden durch's Glühen unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt; die neutralen Salze hinterlassen nach dem Glühen Jodmetall; die basischen eine Mengung von Jodmetall mit Oxyd, oder wenn dies durch die Hitze leicht reducirt wird, wie z. B. Silberoxyd, eine Mengung von Jodmetall und Metall. Das basische überjodsaure Natron giebt $\frac{3}{4}$ von seinem Sauerstoffgehalte, bei einer Hitze, welche das Glas aushalten kann, ab; das letzte $\frac{1}{4}$ indessen kann erst durch stärkeres Glühen aus demselben verjagt werden. Die schwächer geglühte Masse, in Wasser aufgelöst, bleicht Lackmuspapier allmählig.

---

b. Jodsäure, $\overset{.\,:\,.}{\mathrm{J}}$.

Die wasserhaltige Jodsäure kann, nach Sérullas, leicht krystallisirt erhalten werden. Sie löst sich in Wasser leicht auf, in Alkohol ist sie aber wenig löslich, wird indessen von demselben nicht wesentlich zersetzt. An der Luft erleidet sie keine Veränderung, zerfliefst indessen, wenn die Luft feucht ist. Bei erhöhter Temperatur schmilzt sie, kocht und zersetzt sich in Jod und in Sauerstoffgas, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die wäfsrige Auflösung der Jodsäure röthet, nach Connel, das Lackmuspapier bleibend. Andere Pflanzenfarben werden zwar auch durch dieselbe geröthet, aber nicht bleibend, und später gebleicht. Sie oxydirt die Metalle, selbst Gold.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Jodsäure; es bildet sich sogleich, wenn die Auflösung der letzteren mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, ein starker Geruch nach Chlor. Schwefelwasserstoffgas zersetzt sie ebenfalls; wird zu einer Auflösung von Jodsäure wenig Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, so fällt ein brauner

Niederschlag von Jod, der durch mehr hinzugesetztes Schwefelwasserstoffwasser aufgelöst wird, während aus demselben Schwefel ausgeschieden wird. Schweflichte Säure bringt ebenfalls, in geringer Menge zu Jodsäure gesetzt, eine Fällung von Jod hervor, die durch einen gröfseren Zusatz sich wieder auflöst.

Die Jodsäure bildet mit den Basen neutrale, mit einigen derselben, z. B. mit dem Kali, auch saure Salze. Von den Verbindungen der Jodsäure mit Basen sind die meisten schwerlöslich oder unlöslich, ausgenommen die Verbindungen mit Alkalien, welche im neutralen Zustande leichtlöslich sind. Es entstehen daher krystallinische Niederschläge, wenn die Auflösung eines jodsauren Alkali's mit den Auflösungen eines Salzes von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Bleioxyd oder Silberoxyd versetzt wird. — Von diesen entstehen die Niederschläge durch Auflösungen der Baryterde-, Bleioxyd- und Silberoxydsalze in den Auflösungen der jodsauren Alkalien sogleich; die durch Strontianerde- und Kalkerdesalze nur in concentrirten Auflösungen und nach einiger Zeit (S. 27., 30. und 37.). Das durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällte jodsaure Silberoxyd ist in Ammoniak auflöslich, aber (wie das bromsaure Silberoxyd) in verdünnter Salpetersäure unauflöslich.

Die Schwefelsäure und andere Sauerstoffsäuren scheinen die jodsauren Salze auf keine andere Weise zu verändern, als dafs sie sie theils in saure jodsaure Salze verwandeln, theils die Jodsäure aus ihnen ausscheiden.

Werden die jodsauren Salze mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt, so verpuffen sie zwar, aber schwächer als die chlorsauren und bromsauren Salze.

Beim Glühen in einer kleinen Retorte verwandeln sich die jodsauren Salze in Jodmetalle, während Sauerstoffgas dabei entwickelt wird. Ist das jodsaure Salz sauer, so entweicht beim Glühen Sauerstoffgas und Jod-

gas in violetten Dämpfen, während Jodmetall zurückbleibt.

Die jodsauren Salze können am besten und sichersten dadurch erkannt werden, dafs sie beim Glühen in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas entwickeln und sich in Jodmetall verwandeln. Die Entwickelung des Sauerstoffgases kann sehr leicht bemerkt werden, wenn man einen kleinen glimmenden Holzspahn an die Mündung des Retortenhalses hält, der dadurch heftig zu brennen anfängt. Wie man das Jodmetall, oder vielmehr das Jod in den Jodmetallen erkennt, wird später bei den Jodmetallen gezeigt werden.

8. Säuren des Phosphors.

a. Phosphorsäure, $\overset{:\cdot:}{\bar{P}}$.

Die Phosphorsäure wird wasserfrei erhalten, wenn Phosphor in einer grofsen Menge Sauerstoffgas oder trockner atmosphärischer Luft verbrannt wird; sie besteht dann aus weifsen Flocken. Die wasserhaltige Phosphorsäure kann man im festen Zustande erhalten, wenn man die wäfsrige Auflösung derselben in Platingefäfsen abdampft, den Rückstand bei gelindem Feuer längere Zeit in einem bedeckten Platintiegel erhitzt und darauf glüht; sie bildet dann eine glasige Masse, welche an der Luft feucht wird und zu einem Syrup zerfliefst. Uebergiefst man sie, wenn sie nach dem Glühen wieder erkaltet ist, mit Wasser, so löst sie sich darin unter Knistern auf, das lange fortdauert. Hat man die Phosphorsäure nicht lange genug im bedeckten Platintiegel erhitzt, so bildet sie nach dem Erkalten eine weiche, zähe Masse. Wenn Phosphorsäure von der Dicke eines Syrups in einem offenen Platingefäfse erhitzt wird, so verdampft sie mit einem starken weifsen Rauche, und verflüchtigt sich, wenn sie vollkommen rein ist, ohne Rückstand. Je unreiner die Phosphorsäure ist, desto weniger verflüchtigt sie sich

beim Erhitzen, und desto weniger zerfliefst sie nach dem Erkalten an der Luft. Wenn daher eine Phosphorsäure beim Glühen in offnen Platingefäfsen gar nicht raucht, und nach längerer Zeit ein gar nicht zerfliefsliches Glas bildet, das sich auch wenig oder gar nicht in Wasser auflöst, so ist sie mit ziemlich vielen feuerbeständigen Bestandtheilen verunreinigt, und das Glas enthält dann kein Wasser.

Die Phosphorsäure greift Gefäfse von Porcellan, besonders aber von Glas, stark an, wenn man sie darin schmilzt, so dafs sie dadurch weniger zerfliefslich und flüchtig wird, und sich nicht vollständig mehr in Wasser auflöst. — Die reine Phosphorsäure löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol auf.

Man erkennt die Phosphorsäure in ihrer Auflösung in Wasser durch dieselben Reagentien, durch welche diese Säure in Auflösungen phosphorsaurer Salze entdeckt wird.

Die Phosphorsäure bildet mit Basen Salze, von denen im neutralen Zustande nur die in Wasser auflöslich sind, in welchen die Phosphorsäure an ein Alkali gebunden ist. Die neutralen Verbindungen der Phosphorsäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, und werden nur durch einen Ueberschufs von Phosphorsäure, oder durch andere freie Säuren aufgelöst. Nach dem Glühen sind indessen mehrere saure phosphorsaure Salze, besonders die, welche Kali oder Natron zur Basis haben, in den meisten Säuren unlöslich, und können nur durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser gelöst werden, wenn sie nicht eine Base enthalten, die mit der Schwefelsäure eine in Wasser und freien Säuren unlösliche Verbindung bildet.

In den neutralen Auflösungen der phosphorsauren alkalischen Salze wird durch neutrale Auflösungen aller Salze der Erden und der eigentlichen Metalloxyde ein Nie-

Niederschlag bewirkt. Diese Niederschläge sind in freien Säuren auflöslich, und werden durch Sättigung der Säure vermittelst eines Alkali's aus der Auflösung wieder als phosphorsaure Salze gefällt. Durch einen Ueberschufs des Alkali's, besonders von Kali, wird indessen dem Salze oft Phosphorsäure entzogen, und das Oxyd erscheint dann mit der ihm eigenthümlichen Farbe; es ist jedoch nicht möglich, dem Niederschlage auf diese Weise alle Phosphorsäure zu entziehen. Sind die Basen des gefällten phosphorsauren Salzes in einem Ueberschufs des Alkali's löslich, so ist es auch das phosphorsaure Salz selbst. In dieser Hinsicht hat die Phosphorsäure die gröfste Aehnlichkeit mit andern Säuren, welche mit Alkalien in Wasser lösliche Salze, und mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze bilden. — Wendet man indessen Ammoniak an, um das phosphorsaure Salz aus seiner sauren Auflösung zu fällen, so wird das Salz zwar niedergeschlagen, indessen in manchen Fällen durch einen Ueberschufs des Ammoniaks vollständig aufgelöst, wenn auch die Base des Salzes ohne Gegenwart von Phosphorsäure vollständig unauflöslich im Ammoniak ist. Dies ist besonders der Fall, wenn die Base des phosphorsauren Salzes eine sehr schwache ist, wie z. B. Eisenoxyd (S. 89.).

Die Auflösungen der neutralen alkalischen phosphorsauren Salze bringen daher nicht nur Niederschläge hervor mit Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, und andern auflöslichen Erdsalzen, sondern auch mit Kalkwasser und Barytwasser. Diese Niederschläge sind in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure löslich, aber auch Auflösungen von ammoniakalischen Salzen, besonders von Chlorwasserstoff-Ammoniak, lösen sie auf, vorzüglich die gefällte phosphorsaure Kalkerde; es gehört jedoch zur völligen Auflösung eine bedeutende Menge der ammoniakalischen Salze; auch wird durch freies Ammoniak fast die ganze Menge der phos-

phorsauren Verbindung aus dieser Auflösung wieder gefällt. Eben so wird auch phosphorsaure Kalkerde und Baryterde, wenn sie in einer freien Säure aufgelöst worden ist, aus dieser Auflösung durch Ammoniak gefällt.

Die Auflösung eines Talkerdesalzes bringt ebenfalls einen Niederschlag in der Auflösung eines neutralen alkalischen phosphorsauren Salzes hervor, besonders wenn das Ganze gekocht wird (S. 41.). Bei einem Zusatze von Ammoniak oder einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak erzeugt sich unlösliche basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, die in Auflösungen ammoniakalischer Salze unlöslich ist, weshalb in manchen Fällen, besonders wenn in der Auflösung auch Schwefelsäure enthalten ist, die Auflösung eines Talkerdesalzes ein zuverlässigeres Entdeckungsmittel für Phosphorsäure ist, als die Auflösung von Kalkerde- oder von Baryterdesalzen.

Der weifse Niederschlag, der in einer Auflösung eines alkalischen phosphorsauren Salzes durch eine Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd entsteht, ist in freier Essigsäure fast unlöslich, doch wird er von Salpetersäure aufgelöst. Wird dieser Niederschlag des phosphorsauren Bleioxyds getrocknet, und auf der Kohle durch die äufsere Flamme des Löthrohrs geschmolzen, so krystallisirt das geschmolzene Korn ausgezeichnet deutlich beim Abkühlen (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 260.).

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in den neutralen alkalischen phosphorsauren Salzen einen gelben Niederschlag hervor. Dieser ist von allen Niederschlägen, die durch Phosphorsäure gebildet werden, der die Säure am meisten charakterisirende; denn alle Säuren, welche mit der Phosphorsäure sehr viele Aehnlichkeit haben, bilden mit dem Silberoxyde Niederschläge von anderer Farbe, ausgenommen die arsenichte Säure. Wenn auch die Auflösungen des angewandten phosphorsauren Salzes und des salpetersauren Silberoxyds

neutral waren, so röthet doch die über dem gelben Niederschlage stehende Flüssigkeit das Lackmuspapier, weil ein basisches Salz gefällt ist. Der gelbe Niederschlag des phosphorsauren Silberoxyds ist in freier Salpetersäure und im freien Ammoniak auflöslich, doch auch nicht unauflöslich in einer Flüssigkeit, die salpetersaures Ammoniak enthält; daher kann man oft in einer Auflösung von sehr wenig phosphorsaurem Silberoxyd in vieler Salpetersäure durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak keine Fällung von phosphorsaurem Silberoxyd hervorbringen. — Dafs der Niederschlag des gelben phosphorsauren Silberoxyds von kleinen Mengen Salpetersäure nicht gelöst wird, geht daraus hervor, dafs es, wie so eben gezeigt worden, in einer Auflösung bestehen kann, die etwas freie Salpetersäure enthält. Aber es entsteht auch, wenn man zu einer Auflösung von freier Phosphorsäure eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt. (Eben so entsteht auf dieselbe Weise ein weifser Niederschlag, wenn die Auflösung der frisch geglühten Phosphorsäure mit salpetersaurem Silberoxyd gemengt wird.)

Es ist indessen zu bemerken, dafs in der Auflösung des phosphorsauren Natrons, wenn dies zuvor stark geglüht worden ist, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein weifser Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd entsteht. Derselbe weifse Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd entsteht auch, wenn man eine frisch bereitete Auflösung von geglühter Phosphorsäure, besonders wenn man sie mit einem Alkali sättigt, mit der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Die Auflösung des geglühten phosphorsauren Natrons behält die Eigenschaft, mit Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag hervorzubringen, so lange man sie auch aufbewahrt. Die Auflösung der geglühten Phosphorsäure hat indessen diese Eigenschaft nur, wenn sie frisch bereitet ist. Je länger man sie aufbewahrt, um so mehr wird durch Silberoxydauflösung gelbes phosphor-

saures Silberoxyd daraus gefällt. Läfst man daher eine frisch bereitete Auflösung der geglühten Phosphorsäure einige Zeit stehen, so giebt sie mit Silberoxydauflösung eine Mengung von weifsem und gelbem Niederschlag.

Die Phosphorsäure wird in ihren in Wasser auflöslichen neutralen und sauren Verbindungen weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch schweflichte Säure und andere Reagentien gefällt oder in eine niedrigere Oxydationsstufe des Phosphors verwandelt.

In den in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen kann die Gegenwart der Phosphorsäure bisweilen leicht übersehen werden, besonders wenn die Verbindungen viele Bestandtheile enthalten, und wenn aufser Phosphorsäure noch andere Säuren vorhanden sind, die sich gegen Reagentien ähnlich wie die Phosphorsäure verhalten; in diesem Falle gehört oft viele Umsicht dazu, um selbst einen grofsen Gehalt von Phosphorsäure nicht zu übersehen.

Ist die Phosphorsäure an Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde gebunden, so erkennt man die Gegenwart der Phosphorsäure, wenn die Verbindung aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Uebersättigung mit Ammoniak wieder als weifser Niederschlag aus der sauren Auflösung gefällt wird; doch mufs man sich vorher durch andere Versuche überzeugt haben, dafs weder Arseniksäure, noch Borsäure, noch ein Fluormetall oder einige organische Säuren zugegen sind. Denn Baryterde, Strontianerde und Kalkerde werden durch Ammoniak aus ihren Auflösungen nur dann gefällt, wenn sie an Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, oder an einige organische Säuren gebunden, oder wenn ihre Metalle mit Fluor verbunden sind. Auch Talkerde, die durch Ammoniak aus ihren Auflösungen, wenn diese Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, nicht gefällt werden kann, wird, wenn Phosphorsäure zugegen ist, durch Ammoniak niedergeschlagen. —

Sicherer kann man in diesen Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure bei Abwesenheit der genannten Säuren finden, wenn man die Verbindung in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und darauf nur gerade so viel Ammoniak hinzufügt, als zur Sättigung der freien Salpetersäure erforderlich ist. Es entsteht dann der gelbe Niederschlag des phosphorsauren Silberoxyds. Es ist hierbei nothwendig, die Auflösung der Verbindung in Salpetersäure so concentrirt wie möglich zu machen, und nachher zur Sättigung derselben keinen Ueberschufs von Ammoniak hinzuzufügen, weil durch diesen die phosphorsaure Verbindung gefällt wird, während sich das Silberoxyd auflöst. Aber selbst, wenn durch einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak die phosphorsaure Erde gefällt wird, so bleibt der Niederschlag noch lange in der Kälte gelb, und das Ammoniak löst nur langsam unter diesen Umständen das phosphorsaure Silberoxyd auf. Erwärmt man ihn aber, so wird er sogleich weifs und besteht nur aus phosphorsaurer Erde. — Hat man zu wenig von dem Niederschlage der phosphorsauren Erden, um mit Sicherheit aus der Auflösung desselben in Salpetersäure den gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd zu erhalten, so mufs man wenigstens denselben vor dem Löthrohre auf die Weise prüfen, wie es weiter unten wird angegeben werden.

Weit schwieriger aber ist die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie an Thonerde gebunden ist. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen die meisten Reagentien wie reine Thonerde; die saure Auflösung wird durch Ammoniak eben so gefällt, und die gefällte phosphorsaure Thonerde durch ein Uebermaafs einer Auflösung von reinem Kali und durch freie Säure eben so aufgelöst, wie reine Thonerde. Um in der phosphorsauren Thonerde die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, löst man sie erst in Chlorwasserstoffsäure

auf, setzt darauf so viel von einer Auflösung von reinem Kali hinzu, dafs die dadurch erst gefällte phosphorsaure Thonerde wieder vollständig aufgelöst wird, und fügt dann zu der Auflösung eine Auflösung von Kieselsäure in Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit). Es wird dadurch die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure und Kali als eine unlösliche, gelatinöse Masse, entweder sogleich oder nach einer Weile, niedergeschlagen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von Chlorcalcium, worauf, wenn Phosphorsäure vorhanden ist, ein Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde entsteht. Besser ist es aber, zu der alkalischen Flüssigkeit, besonders wenn das Kali etwas Kohlensäure enthalten haben sollte, einen sehr kleinen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen, dann Chlorcalcium und etwas Ammoniak zur Sättigung der Säure hinzuzufügen. — Man kann auch die phosphorsaure Thonerde in Salpetersäure auflösen, und auf dieselbe Weise durch kieselsaures Kali die Thonerde fällen, wie es so eben gezeigt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird darauf mit Salpetersäure neutralisirt, und die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd als phosphorsaures Bleioxyd gefällt, das als solches sehr leicht durch sein Verhalten vor dem Löthrohre erkannt werden kann. — Am schnellsten und leichtesten indessen findet man die Gegenwart der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde auf die Weise, wenn man sie in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit so viel Ammoniak versetzt, als gerade nur zur Sättigung der freien Säure erfordert wird; es zeigt sich dann der gelbe Niederschlag des salpetersauren Silberoxyds.

Ist die Phosphorsäure mit Metalloxyden verbunden, die aus den mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, aber nicht aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasser-

stoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, also mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans, so fällt man diese aus ihren Auflösungen in Säuren durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, nachdem vorher die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigt worden ist. Die vom entstandenen Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer, und läfst sie an einem warmen Orte so lange digeriren, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die Flüssigkeit trennt man dann von dem durch Zerstörung des überschüssig zugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks ausgeschiedenen Schwefel, und sättigt sie durch Ammoniak; besser ist es jedoch, zu der abfiltrirten Flüssigkeit so viel kohlensaures Kali zu setzen, dafs sie noch etwas sauer bleibt und das Lackmuspapier noch sehr deutlich röthet, und dann das Gefäfs längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen, damit das Kohlensäuregas so vollständig wie möglich entweicht, worauf man dann so viel Ammoniak hinzufügt, dafs das Lackmuspapier schwach gebläut wird. Zu dieser Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von Chlorbaryum oder besser noch von Chlorcalcium gesetzt, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde entsteht, wenn nämlich Phosphorsäure zugegen, und die Abwesenheit der Arseniksäure und Borsäure, so wie die eines Fluormetalls und organischer Säuren, bestimmt erwiesen ist. — Die Sättigung der sauren Flüssigkeit durch kohlensaures Kali ist deshalb der durch Ammoniak vorzuziehen, weil die phosphorsaure Kalkerde und Baryterde, wie oben schon angeführt worden ist, etwas auflöslich in Flüssigkeiten sind, die Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten; in der durch Ammoniak gesättigten Flüssigkeit entsteht daher bisweilen durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum kein Niederschlag, wenn man nur sehr wenig von der zu unter-

suchenden phosphorsauren Verbindung angewandt hat. — Man kann indessen sicherer noch die Gegenwart der Phosphorsäure finden, wenn man sich einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde bedient. Die vom Schwefelmetall und vom überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde versetzt, wozu man so viel freies Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt hat, daſs der entstandene Niederschlag von Talkerdehydrat sich vollständig aufgelöst hat. Es entsteht dann ein Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, welche in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen unlöslich ist. Die Anwendung der schwefelsauren Talkerde hat den groſsen Vortheil, daſs die Flüssigkeit die gröſsten Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak und von Schwefelsäure enthalten können, ohne daſs die Gegenwart dieser Substanzen nachtheilig auf die Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde wirken kann. — Will man die Gegenwart der Phosphorsäure in der oben genannten Verbindung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd finden, so muſs man dieselbe in Salpetersäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Oxyd als Schwefelmetall fällen, und aus der filtrirten Flüssigkeit den Ueberschuſs des Fällungsmittels durch Salpetersäure zerstören. Wenn die Flüssigkeit so lange erwärmt worden ist, daſs sie durchaus nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, so wird sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und gerade mit so viel Ammoniak versetzt, als zur Sättigung der freien Säure nothwendig ist. Es fällt dann gelbes phosphorsaures Silberoxyd. Hat sich in der Auflösung zu viel salpetersaures Ammoniak gebildet, und ist die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure sehr gering, so kann man oft keine Fällung von phosphorsaurem Silberoxyd hervorbringen. Wenn ferner nicht jede

Spur von Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit verjagt worden ist, so kann durch sie etwas Silberoxyd als schwarzes Schwefelsilber gefällt werden, von welchem eine sehr kleine Menge die gelbe Farbe des phosphorsauren Silberoxyds sehr verändern kann.

Wenn die Phosphorsäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, das sich aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läfst, so fällt man es hierdurch. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man durch Erhitzen den aufgelösten Schwefelwasserstoff, und untersucht sie dann eben so auf Phosphorsäure, wie es so eben beschrieben worden ist.

Ist die Phosphorsäure mit einem Metalloxyde verbunden, das sich weder aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, noch aus der mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetall fällen läfst, aber in einer Auflösung von Kali unlöslich ist, so kann man wenigstens den gröfsten Theil der Phosphorsäure von dem Metalloxyde dadurch trennen, dafs man die phosphorsaure Verbindung in einer möglichst kleinen Menge Säure auflöst und mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kali kocht. Das Oxyd wird dadurch, gewöhnlich mit der ihm eigenthümlichen Farbe, und mit einem kleinen Theile Phosphorsäure verbunden, gefällt, während der gröfste Theil der Phosphorsäure in der davon abfiltrirten Flüssigkeit mit Kali verbunden enthalten ist. In dieser findet man die Phosphorsäure auf die oben angeführte Weise. Säuren, die gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure zeigen, werden auf dieselbe Weise von der mit ihnen verbundenen Base abgeschieden. Auf die angeführte Weise findet man die Gegenwart der Phosphorsäure, wenn sie mit Chromoxyd und Ceroxydul verbunden war; ebenfalls kann man die Phosphorsäure, wenn sie mit Talkerde, Manganoxydul, den Oxyden des Eisens,

Nickeloxyd und andern Basen verbunden war, auf diese Weise oft schneller finden, als durch die andern, früher erwähnten Methoden.

Ist ein phosphorsaures Salz mit einem schwefelsauren Salze verbunden, wie dies häufig der Fall ist, so kann man, wenn die Basen der Salze Alkalien sind, und sie sich daher im Wasser auflösen, um die Gegenwart der Phosphorsäure zu finden, sich einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde bedienen, und dieselbe mit den Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die oben angeführt worden sind, um den Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde zu erhalten.

Um in äufserst kleinen Mengen phosphorsaurer Verbindungen die Phosphorsäure zu finden, verfährt man, nach Thénard und Vauquelin, auf folgende Weise: Man legt auf den Boden einer an einem Ende zugeschmolzenen kleinen Glasröhre etwas metallisches Kalium oder Natrium, und darauf die kleine Menge der auf Phosphorsäure zu untersuchenden Verbindung, von welcher man selbst nur einen halben Milligramm zu haben braucht, doch mufs sie ganz trocken sein. Darauf erhitzt man das Ganze vorsichtig bis zum Glühen, wobei das Kalium oder Natrium die Phosphorsäure zu Phosphorkalium oder Phosphornatrium reducirt. Der Ueberschufs des angewandten Kaliums oder Natriums wird durch etwas Quecksilber fort genommen, welches man in die kleine Glasröhre bringt und bald darauf abgiefst. Darauf bläst man durch eine feine Röhre behutsam auf die Masse in der Glasröhre, um sie durch die ausgeathmete Luft zu befeuchten. Wenn sie dann herausgenommen wird, riecht sie stark und charakteristisch nach Phosphorwasserstoffgas.

Durch das Löthrohr läfst sich die Phosphorsäure in den festen phosphorsauren Verbindungen, nach Berzelius, auf folgende Weise entdecken: Man schmilzt etwas von der zu untersuchenden Verbindung mit Bor-

säure auf Kohle zusammen, und schiebt, nachdem das Aufblähen aufgehört hat, ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht von Eisen so in die Kugel, dafs er zu beiden Seiten aus derselben hervorragt; darauf erhitzt man dieselbe stark mit der innern Flamme. Die Glasperle wird nach dem Erkalten von der Kohle genommen und auf dem Ambofs, mit Papier bedeckt, durch einen leichten Hammerschlag entzwei geschlagen; hierbei scheidet sich das gebildete Phosphoreisen als ein rundes metallisches Korn ab, das magnetisch und spröde ist, und bei stärkeren Hammerschlägen zerspringt. Auf diese Weise kann ein kleiner Gehalt von Phosphorsäure in der zu untersuchenden Substanz nicht gefunden werden; auch ist es gut, wenn dieselbe keine Schwefelsäure, Arseniksäure oder solche Metalloxyde enthält, die vom Eisen reducirt werden, weil man dann ebenfalls spröde, schmelzbare, dem Phosphoreisen in mancher Hinsicht ähnliche Kügelchen erhalten könnte. Wenn indessen die Substanz längere Zeit mit Borsäure geschmolzen worden ist, so hat diese sowohl die Schwefelsäure, als auch die Arseniksäure als arsenichte Säure verjagt. Es erfordert diese Methode schon einige Uebung im Gebrauch des Löthrohrs (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 111.).

Wird ein festes phosphorsaures Salz mit Schwefelsäure befeuchtet und zwischen einer Zange mit Platinspitzen in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, so wird der äufseren Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt. Diese Methode, um Phosphorsäure durch das Löthrohr zu entdecken, ist von Fuchs angegeben worden (Schweigger's Journal, Bd. XXIV. S. 130.). Sie giebt indessen nur in einigen wenigen Fällen ein gutes Resultat; auch ist zu bemerken, dafs borsaure Salze ähnliche Erscheinungen zeigen.

Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, wenn die Base, mit welcher die Phosphorsäure verbunden ist, feuerbeständig ist. Die meisten von ihnen sind bei hö-

herer Temperatur schmelzbar, besonders die sauren phosphorsauren Verbindungen, welche nach dem Schmelzen aber in den meisten Säuren unlöslich sind. Sehr viele von ihnen werden durch Kohle beim Glühen zersetzt; in manchen Fällen bildet sich dann ein Phosphormetall, in andern hingegen, besonders wenn ein Ueberschufs von Phosphorsäure vorhanden ist, wird Phosphor sublimirt.

Aus dem, was hier von dem Verhalten der Phosphorsäure gegen Reagentien gesagt worden ist, ersieht man, dafs die Auffindung der Phosphorsäure sehr oft mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man erkennt die Phosphorsäure dadurch mit Bestimmtheit, dafs man in den zu untersuchenden Verbindungen die Abwesenheit anderer Säuren, deren Reactionen mit denen der Phosphorsäure Aehnlichkeit haben, mit Gewifsheit darthut. Nur die Eigenschaft, mit dem Bleioxyd eine Verbindung zu geben, welche nach dem Schmelzen in der Löthrohrflamme beim Erkalten krystallisirt, hat die Phosphorsäure mit keiner andern Säure gemein; ebenfalls ist auch der Phosphorsäure und den phosphorsauren Salzen das Verhalten gegen Kalium eigenthümlich. Hierdurch allein unterscheiden sie sich daher von allen übrigen Substanzen.

Hinsichtlich des Verhaltens der Phosphorsäure gegen organische Substanzen ist besonders das dieser Säure gegen eine Auflösung von Eiweifs zu bemerken. Eine frisch bereitete Auflösung der geglühten Phosphorsäure fällt eine Auflösung von Eiweifs, selbst wenn der Gehalt derselben an Eiweifs nur gering ist. Je älter die Auflösung ist, um so weniger hat sie die Eigenschaft, das Eiweifs aus seiner Auflösung niederzuschlagen, und sie verliert sie nicht nur gänzlich, sondern erhält sogar das Vermögen, das durch Kochen geronnene Eiweifs wieder aufzulösen.

---

b. **Phosphorichte Säure, $\dddot{P}$.**

Die phosphorichte Säure wird in ihrem concentrirtesten wasserhaltigen Zustande aus dem flüssigen Chlorphosphor durch Zersetzung vermittelst Wasser und vorsichtigem Abdampfen erhalten. Sie bildet dann eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, welche zwar nicht immer, doch unter gewissen Umständen krystallisiren kann. In Wasser löst sie sich leicht auf, und zwar in jedem Verhältnisse; sie oxydirt sich aber in dieser Auflösung beim Zutritt der Luft langsam und theilweise zu Phosphorsäure.

Wird die concentrirteste wasserhaltige phosphorichte Säure in einem kleinen Löffel von Platin oder in andern Gefäfsen über einer kleinen Spirituslampe erhitzt, so entwickelt sie Phosphorwasserstoffgas, welches durch die Erhitzung mit grünlicher Flamme brennt, wobei es zugleich einen weifslichen Rauch ausstöfst. Erhitzt man die Säure in einer kleinen Retorte, so entzündet sich das entwikkelte Phosphorwasserstoffgas nicht von selbst bei der Berührung mit der Luft; es verbreitet einen sehr unangenehmen Geruch, und brennt, wenn es angezündet wird, mit einer starken Flamme, wobei es einen weifsen Rauch ausstöfst. Leitet man das Gas in eine salpetersaure Silberoxydauflösung, so bewirkt die kleinste Menge des Gases zuerst eine braune Trübung der Auflösung, und dann einen braunschwarzen Niederschlag, der metallisches Silber ist; in der Flüssigkeit befindet sich dann Phosphorsäure. Bei jeder Erhitzung der wäfsrigen phosphorichten Säure, sowohl auf dem Platinlöffel, als auch in der Retorte, bleibt Phosphorsäure zurück.

Die phosphorichte Säure bildet mit Basen Salze, von denen nur die mit Alkalien leichtlöslich im Wasser sind. Die phosphorichtsauren Salze, welche eine Erde oder ein eigentliches Metalloxyd zur Base haben, sind zwar nicht alle unlöslich in Wasser, doch lösen sie sich meistentheils sehr schwer darin auf. Von freien Säuren werden

indessen alle phosphorichtsauren Salze aufgelöst. Man erhält Niederschläge, wenn man die Auflösung eines phosphorichtsauren Alkali's mit der neutralen Auflösung der meisten Erd- oder Metalloxydsalze vermischt. Doch ist gewöhnlich der Niederschlag in der Kälte nicht bedeutend, wohl aber schlägt sich eine weit gröfsere, oft die ganze Menge des phosphorichtsauren Salzes nieder, wenn das Ganze gekocht wird. Sehr oft entstehen in den Auflösungen alkalischer phosphorichtsaurer Salze, durch Auflösungen von Erd- und Metalloxydsalzen, gar keine Fällungen, wenn erstere zu verdünnt sind. Indessen durch längeres Stehen oder durch's Aufkochen zeigen sich auch dann noch Niederschläge, welche oft sehr bedeutend sein können. Die phosphorichtsauren Salze unterscheiden sich hierdurch sehr von den entsprechenden phosphorsauren.

Unter den phosphorichtsauren Erdsalzen ist die phosphorichtsaure Talkerde die am wenigsten schwerlösliche. Man erhält daher keinen Niederschlag, selbst nicht durch's Aufkochen, wenn man zu der Auflösung eines phosphorichtsauren Alkali's, wenn dasselbe nicht zu concentrirt ist, eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde hinzufügt. — Das unlöslichste unter allen phosphorichtsauren Salzen scheint das phosphorichtsaure Bleioxyd zu sein, daher entsteht schon in sehr verdünnten Auflösungen von phosphorichtsauren Salzen durch die Auflösung von essigsaurem Bleioxyd oder von Chlorblei ein weifser Niederschlag von phosphorichtsaurem Bleioxyd.

Die Auflösungen der phosphorichtsauren Salze in Säuren reduciren, wie die Auflösung der phosphorichten Säure selbst, mehrere leicht reducirbare Metalloxyde, was ein gutes Erkennungsmittel für die phosphorichte Säure abgiebt. Sie fällen das Gold als Metall aus seiner Auflösung. Aus einer salpetersauren Silberoxydauflösung wird das Silber metallisch, aber nicht als weifser, sondern als braunschwarzer Niederschlag gefällt. Wenn in der Auflösung des phosphorichtsauren Salzes oder der

phosphorichten Säure Chlorwasserstoffsäure enthalten ist (wie z. B. in der Auflösung des flüssigen Phosphorchlorürs in Wasser), so ist es am besten zu der Auflösung erst einen Ueberschufs von Ammoniak hinzuzufügen, und dann die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds. Die Flüssigkeit wird erst braun, und es setzt sich erst langsam eine braunschwarze Fällung von Silber ab. Schneller geschieht dies durch's Kochen, wodurch zugleich der Niederschlag schwarz wird. Aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid wird durch eine Auflösung von phosphorichter Säure, wenn diese in nicht zu grofser Menge hinzugesetzt wird, ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür gefällt, der in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist, und dessen Menge durch längeres Stehen zunimmt; durch eine gröfsere Menge von phosphorichter Säure, vorzüglich schnell aber durch Erhitzen, wird dieser Niederschlag in metallisches Quecksilber verwandelt. Die Quecksilberchloridauflösung, im Uebermaafse angewendet, ist eins der besten Entdeckungsmittel der phosphorichten Säure, denn andere leicht reducirende Substanzen, wie z. B. schweflichte Säure, scheiden nicht Quecksilberchlorür aus Quecksilberchloridauflösung aus. Das Quecksilberchlorür ist ferner eine leicht erkennbare Substanz durch ihre Unauflöslichkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes wird ebenfalls durch die phosphorichte Säure, aber nur beim Kochen, reducirt.

Im festen Zustande werden alle phosphorichtsauren Salze durch's Glühen zersetzt und in phosphorsaure Salze verwandelt. Die meisten entwickeln dabei Wasserstoffgas, indem ihr Krystallisationswasser zersetzt wird, und der Sauerstoff desselben die phosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Die neutralen phosphorichtsauren Salze werden durch das Glühen in neutrale phosphorsaure Salze verwandelt. Von dieser Art sind die Verbindungen der phosphorichten Säure mit den feuerbeständigen Alkalien,

den Erden und vielen Metalloxyden. Das entweichende Wasserstoffgas enthält sehr geringe Spuren von Phosphorwasserstoffgas, und das gebildete phosphorsaure Salz ist durch eine Spur von Phosphor schwach röthlich oder bräunlich gefärbt, wenn es auch sonst im reinen Zustande weifs ist. Diese Färbung des entstandenen phosphorsauren Salzes erscheint aber nur nach dem Erkalten; erhitzt man es, so erscheint es farblos, und löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf, so bleibt eine geringe Spur von einer röthlichen, phosphorhaltigen Substanz ungelöst zurück. — Andere phosphorichtsaure Salze, welche weniger Krystallisationswasser enthalten, werden durch's Glühen in basisch phosphorsaure Salze verwandelt, und es entweicht dabei ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, das sich nicht von selbst an der Luft entzündet, aber lebhaft brennt, wenn es angezündet wird, und dabei einen weifsen Rauch ausstöfst. Von dieser Art ist das phosphorichtsaure Bleioxyd. Man kann diese Versuche selbst mit kleinen Mengen von phosphorichtsauren Salzen anstellen, wenn man sie über der Spirituslampe in einer Glasröhre erhitzt, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und die man über dem Salze in eine lange Spitze ausgezogen, und diese darauf gebogen hat. Das phosphorichtsaure Ammoniak verliert beim Erhitzen das Ammoniak, und verwandelt sich in wasserhaltige phosphorichte Säure.

Wird ein phosphorichtsaures Salz, oder eine concentrirte Auflösung der reinen phosphorichten Säure mit einem Uebermaafse einer concentrirten Auflösung von reinem Kali vermischt und gekocht, so wird kein Wasserstoffgas entwickelt, und die phosphorichte Säure verwandelt sich nicht in Phosphorsäure.

Durch das Löthrohr könnten die phosphorichtsauren Salze auf dieselbe Weise, wie die phosphorsauren Salze, von andern Verbindungen, nach der von Berzelius angegebenen Methode (S. 266.), unterschieden werden.

den. Durch die erste Einwirkung der Löthrohrflamme brennen die phosphorichtsauren Salze mit einer Phosphorflamme.

Die concentrirte phosphorichte Säure verhält sich beim Erhitzen und gegen die Auflösung einiger leicht reducirbaren Metalle, namentlich gegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid so charakteristisch, dafs sie dadurch mit keiner Säure, von der bisher die Rede gewesen ist, verwechselt werden kann. Eben so ist das Verhalten der phosphorichtsauren Salze beim Glühen in einer Retorte so ausgezeichnet, dafs man sie dadurch leicht von andern Salzen unterscheiden kann.

Eine Verbindung von phosphorichter Säure und Phosphorsäure, welche von vielen Chemikern für eine eigenthümliche Säure gehalten und Unterphosphorsäure (phosphatische Säure) genannt wird, bildet sich beim Zerfliefsen des Phosphors an feuchter Luft. In ihrem concentrirten Zustande verhält sie sich beim Erhitzen, wegen ihres Gehaltes an phosphorichter Säure, wie diese; behandelt man sie mit Basen, so giebt sie phosphorsaure und phosphorichtsaure Salze. — Die phosphorichte Säure ist in dieser Verbindung leicht zu entdecken, nicht nur, wenn dieselbe sehr concentrirt ist, durch's Erhitzen, sondern auch in ihrer verdünnten Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid. Die Gegenwart der Phosphorsäure hingegen wird am besten gefunden, wenn man zu der Auflösung der Verbindung eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde, von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Ammoniak im Uebermaafse hinzufügt, und zwar in dieser das Chlorwasserstoff-Ammoniak in solcher Menge, dafs dasselbe die Fällung der Talkerde durch Ammoniak verhindert. Die phosphorichte Säure wird hierdurch nicht gefällt, wenigstens nicht wenn die Auflösung derselben et-

was verdünnt ist, wohl aber die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

---

c. Unterphosphorichte Säure, $\dot{P}$.

In ihrem concentrirtesten wasserhaltigen Zustande verhält sich die unterphosphorichte Säure der concentrirten phosphorichten Säure so ähnlich, dafs sie wohl kaum von ihr unterschieden werden kann. Sie ist noch nicht krystallisirt erhalten worden. Die Auflösungen von Gold und von Quecksilberchlorid werden durch sie schneller, als durch die phosphorichte Säure, und unter denselben Erscheinungen reducirt; beim Erhitzen verhalten sich die unterphosphorichte Säure und die phosphorichte Säure vollkommen gleich.

Die unterphosphorichte Säure bildet mit allen Basen Salze, die in Wasser auflöslich sind. In den Auflösungen derselben entsteht daher durch Auflösungen von Salzen der Erden und Metalloxyde keine Fällung, aufser wenn eine Reduction des Metalloxyds geschieht. Diese erfolgt durch sie indessen sehr leicht, und bei weitem leichter, als durch phosphorichte Säure und deren Salze. Aus der Goldauflösung wird sehr bald das Gold metallisch gefällt. Durch neutrale Silberoxydauflösungen entsteht in der Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes zuerst ein weifser Niederschlag, der aber schnell sich bräunt, und nach kurzer Zeit schon in der Kälte schwarzes metallisches Silber fallen läfst. Durch's Erhitzen wird dies noch befördert. Aus einer Quecksilberchloridauflösung, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, wird, wenn viel von der Auflösung der unterphosphorichten Säure oder ihrer Salze zugesetzt wird, metallisches Quecksilber gefällt; im entgegengesetzten Falle indessen, bei einem grofsen Ueberschusse des Quecksilberchlorids, bildet sich nur Quecksilberchlorür, aber in bei weitem bedeutenderer Menge, als durch gleiche Mengen phosphorichter Säure oder phosphorichtsaurer Salze. Es ist dies

ein gutes Erkennungsmittel auch für die Gegenwart der unterphosphorichten Säure. In Kupferoxydauflösungen findet nur dann eine Reduction statt, wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind und längere Zeit erwärmt werden.

Im festen Zustande werden alle unterphosphorichtsauren Salze durch's Glühen zerstört. Glüht man sie in einer kleinen Retorte auf die Weise, wie es oben, S. 272., bei den phosphorichtsauren Salzen gezeigt worden ist, und bringt die Mündung des kleinen Retortenhalses unter Wasser, so entwickeln die meisten unterphosphorichtsauren Salze ein Phosphorwasserstoffgas, dafs sich zum gröfsten Theile beim Zutritt der Luft von selbst entzündet, bei der Verbrennung einen weifsen Rauch ausstöfst, und auf der Oberfläche des Wassers einen braungelben Phosphorabsatz zurückläfst. Leitet man das Gas durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht durch die kleinste Blase desselben eine braunschwarze Färbung, und durch gröfsere Mengen des Gases eine schwarze Fällung, die durch Stehen oder durch Erhitzen weifs wird und aus reinem Silber besteht; in der Flüssigkeit befindet sich dann Phosphorsäure. Aus einer Goldchloridauflösung wird dadurch metallisches Gold gefällt. Leitet man das Gas durch eine Quecksilberchloridauflösung, so entsteht eine gelbe Fällung. — Bei der durch Glühen bewirkten Zersetzung der unterphosphorichtsauren Salze sublimirt eine geringe Spur von Phosphor, und es bleibt ein neutrales phosphorsaures Salz zurück, das nach dem Erkalten etwas röthlich oder bräunlich erscheint, aber erhitzt farblos ist. Auch löst sich dies entstandene neutrale phosphorsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure leicht auf, und läfst dabei eine sehr geringe Menge von einer rothen phosphorhaltigen Substanz ungelöst zurück. Auf diese angeführte Weise werden die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit den feuerbeständigen Alkalien, den Erden und den meisten

Metalloxyden durch's Glühen zersetzt. Nur die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit Kobalt- und Nickeloxyd zersetzen sich beim Glühen so, daſs ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, welches sich nicht von selbst bei der Berührung mit der Luft entzündet, während saures phosphorsaures Metalloxyd zurückbleibt, das sich nicht, da es geglüht worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auflöst, sondern nur nach dem Sieden mit Schwefelsäure in Wasser auflöslich wird.

Wird unterphosphorichte Säure oder ein unterphosphorichtsaures Salz mit einem Ueberschuſs einer concentrirten Auflösung von Kali oder Natron gekocht, so entwickelt sich ein starker Strom von reinem Wasserstoffgase, und die unterphosphorichte Säure verwandelt sich dadurch ganz in Phosphorsäure. Auch wenn Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde zu der Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes gesetzt wird, so verwandelt sich letzteres unter Wasserstoffgasentwickelung in ein phosphorsaures Salz, doch minder rasch, als durch Alkali. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die unterphosphorichte Säure von der phosphorichten (S. 272.).

Die unterphosphorichte Säure kann in ihrem freien Zustande mit keiner andern Säure als mit der phosphorichten Säure verwechselt werden, da sie sich beim Erhitzen mit dieser gleich verhält. Um diese beiden Säuren von einander zu unterscheiden, sättigt man sie vorsichtig mit einem feuerbeständigen Alkali, oder besser mit einer alkalischen Erde, z. B. mit Baryterde, und dampft die Auflösung bis zur Trockniſs ab. Das trockne Salz glüht man dann in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe. Entwickelt sich dabei selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, so war die Säure unterphosphorichte Säure; entwickelt sich aber dabei Wasserstoffgas, das beim Zutritt der Luft sich nicht von selbst entzün-

det, und angezündet mit blauer Flamme brennt, ohne einen weißen Rauch auszustoßen, so war die Säure phosphorichte Säure. — Hat man eine größere Menge von der unterphosphorichten Säure, so kann man sie schon dadurch von der phosphorichten Säure unterscheiden, daß selbst die concentrirte Auflösung derselben, wenn sie mit einem Alkali vorsichtig gesättigt worden ist, keinen Niederschlag mit Auflösungen von Salzen hervorbringt, die eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, was bei der *phosphorichten* Säure der Fall ist.

Die unterphosphorichtsauren Salze unterscheiden sich, mit Ausnahme des unterphosphorichtsauren Kobalt- und Nickeloxyds, dadurch, daß sie beim Glühen in einer kleinen Retorte selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln, so auffallend von allen andern Salzen, daß sie nicht damit verwechselt werden können.

9. Borsäure, $\dddot{B}$.

Die Borsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbloses, durchsichtiges und sprödes Glas, das in der Rothglühhitze schmilzt und feuerbeständig ist. Nach dem Schmelzen in Platingefäßen löst sich die Borsäure etwas schwer in Wasser auf; wird sie dann in heißem Wasser aufgelöst, so scheiden sich bei dem Erkalten perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, schuppige Krystalle vom Hydrat der Borsäure aus, die im Wasser schwerlöslich sind. Die Auflösung färbt zwar das blaue Lackmuspapier schwach roth, aber das Curcumapapier wird dadurch, wie durch eine alkalische Auflösung, braun gefärbt. Wenn die wäßrige Auflösung der Borsäure langsam abgedampft wird, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen viel Borsäure. Auch in Alkohol löst sich die Borsäure auf, und theilt dann der Flamme desselben eine grüne Farbe mit, die besonders deutlich zu sehen ist, wenn die Auflösung umgerührt wird, oder wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist. Durch diese Färbung der Alkoholflamme

wird die Borsäure am meisten charakterisirt. Dampft man die alkoholische Auflösung der Borsäure ab, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Alkohols sehr viel Borsäure.

Von den Salzen der Borsäure sind nur die, welche ein Alkali zur Base haben, in Wasser leicht auflöslich. Die Verbindungen der Borsäure mit den Erden und eigentlichen Metalloxyden sind im neutralen Zustande, wenn auch nicht unlöslich, doch meistentheils in Wasser schwerlöslich. Daher entsteht in der neutralen Auflösung der alkalischen borsauren Salze durch neutrale Auflösungen von Salzen, die eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, nur dann eine Fällung, wenn die Auflösungen nicht zu verdünnt sind. Dies geschieht z. B., wenn Auflösungen der borsauren Salze mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von Chlorbaryum versetzt werden; der entstehende Niederschlag wird vollständig von vielem Wasser aufgelöst; noch leichter löslich ist er in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder im überschüssig hinzugefügten Chlorbaryum. Der Niederschlag, welcher in Auflösungen von borsauren Salzen durch eine Auflösung von Chlorcalcium entsteht, ist im Wasser, und besonders in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak und von Chlorcalcium, noch auflöslicher als die borsaure Baryterde. Weit schwerlöslicher ist indessen die Fällung, welche in den Auflösungen borsaurer Salze durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd entsteht.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht in den concentrirten Auflösungen der borsauren Salze ein weifser Niederschlag von borsaurem Silberoxyd, der sich vollständig und ohne Zersetzung in vielem Wasser auflöst. Durch eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung eines borsauren Salzes entsteht in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein brauner Niederschlag, welcher unlöslich in jeder Menge von

hinzugefügtem Wasser ist, aus Silberoxyd besteht und keine Borsäure enthält. Beide Niederschläge, der des borsauren Silberoxyds und des reinen Silberoxyds, sind in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak leichtlöslich.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt in den Auflösungen der borsauren Salze einen rothbraunen Niederschlag hervor, welcher aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid besteht und keine Borsäure enthält. Er ist in Wasser unlöslich. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der borsauren Salze eine braune Fällung hervor.

Werden auflösliche borsaure Salze durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystallschuppen von schwerlöslicher Borsäure ab; diese kann man durch die angeführten Eigenschaften leicht erkennen, doch mufs man vorher die daran haftende freie Schwefelsäure und das entstandene schwefelsaure Salz durch etwas Wasser davon abwaschen.

Befeuchtet man die borsauren Salze im gepulverten Zustande mit einigen Tropfen Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen oder in einem Platintiegel, und übergiefst sie darauf mit Alkohol, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, mit einer grünen Flamme, die beim Umrühren besonders deutlich bemerkt werden kann. Es ist hierbei zu bemerken, dafs Chlormetalle, wenn sie mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen werden, der Flamme des Alkohols durch Bildung von Chlorwasserstoffäther eine blaugrünliche Farbe mittheilen können, die aber sehr wenig Aehnlichkeit hat mit der, welche durch die Gegenwart von Borsäure entsteht.

Werden borsaure Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, erhitzt, so blähen sie sich oft aufserordentlich stark auf, während sie das Wasser verlieren. Nach dem Verlust des Wassers schmelzen sie beim fernern

Erhitzen, fliefsen ruhig und erstarren beim Erkalten zu einem Glase.

Nach Turner entdeckt man durch das Löthrohr die borsauren Salze auf die Weise, dafs man das Salz mit einem Gemenge von einem Theile gepulverten Flufsspaths und 4½ Theilen zweifach schwefelsauren Kali's und etwas Wasser vermischt, und auf Platindraht der Spitze der innern Flamme des Löthrohrs aussetzt. Beim Schmelzen erscheint dann eine grüne Farbe um die Flamme, welche aber sehr bald verschwindet und nicht wieder erscheint (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs; S. 113.).

Man erkennt die Borsäure am sichersten durch die grüne Farbe, welche der Flamme des Alkohols durch die freie Borsäure und die durch Schwefelsäure zersetzten borsauren Salze mitgetheilt wird.

10. Kieselsäure, $\dddot{Si}$.

Die Kieselsäure bildet in ihrem reinen Zustande, wenn sie künstlich dargestellt worden ist, ein weifses Pulver, das zwischen den Zähnen knirscht. In der Natur kommt sie krystallisirt als Bergkrystall, und derb als Quarz vor; sie ist dann weifs, oder oft durch sehr geringe Spuren von Manganoxyd oder Eisenoxyd, oft auch durch Spuren organischer Materien roth gefärbt, wie z. B. im Carneol. Der Bergkrystall, so wie der Quarz, ritzen das Glas schwach, und sind weicher als Diamant und einige Edelsteine.

Die Kieselsäure ist, so wie sie in der Natur vorkommt, in Wasser und fast allen Säuren unlöslich. Auch die künstlich bereitete Kieselsäure ist nach dem Glühen in Wasser und in den meisten Säuren eben so unlöslich, wie die in der Natur vorkommende. Sie kann daher wegen ihrer Unlöslichkeit im Wasser nicht die Kohlensäure aus den Auflösungen der kohlensauren Salze unter

Brausen austreiben. Schmilzt man indessen die Kieselsäure mit kohlensauren Alkalien zusammen, so verbindet sie sich mit den Basen, während die Kohlensäure unter Brausen entweicht. Wenn daher fein zertheilte Kieselsäure in schmelzendes kohlensaures Kali oder Natron geschüttet wird, so brauset die Flüssigkeit eben so auf, als wenn die Auflösung einer Säure zu der Auflösung eines kohlensauren Salzes gesetzt wird.

Von den Säuren ist die Fluorwasserstoffsäure die einzige, welche die geglühte, und die in der Natur vorkommende gepulverte Kieselsäure mit Leichtigkeit auflöst. Je concentrirter die Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser ist, desto leichter geschieht die Auflösung. Ist die Fluorwasserstoffsäure so stark, daſs sie an der Luft raucht, so wird bei der Auflösung der Kieselsäure so viel Wärme frei, daſs das Ganze in's Kochen kommt. Hierbei dürfen aber nur metallene und keine gläserne Gefäſse angewandt werden, weil die im Glas enthaltene Kieselsäure durch die Fluorwasserstoffsäure ebenfalls angegriffen wird.

Die künstlich bereitete, und aus ihren Verbindungen ausgeschiedene Kieselsäure ist eine andere Modification, als die in der Natur als Bergkrystall und Quarz vorkommende, indem erstere nicht vollkommen unlöslich im Wasser und in Säuren ist, ja oft sich leicht in ihnen auflöst. Wird Kieselsäure aus Chlorkiesel und vorzüglich aus Fluorkiesel durch Wasser abgeschieden, so löst sich etwas davon in dem Wasser auf; das Wasser erhält aber dadurch keinen Geschmack, auch röthet es das Lackmuspapier nicht. In dieser Auflösung kann die Kieselsäure erst erkannt werden, wenn man die Auflösung bis zur Trockniſs abdunstet, und die trockne Masse mit Wasser übergieſst; es wird dann Kieselsäure von der unauflöslichen Modification abgeschieden.

Eine Auflösung von Kali löst die künstlich bereitete, getrocknete, aber nicht geglühte Kieselsäure beim Erhitzen leicht auf. Die Auflösung gelatinirt beim Er-

kalten nicht. In Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron löst sich die getrocknete Kieselsäure ebenfalls beim Erhitzen leicht auf; diese Auflösungen erstarren aber nach dem Erkalten zu einer opalisirenden Gallerte, die um so steifer ist und um so schneller sich bildet, je concentrirter die Auflösung ist. Die geglühte und die in der Natur als Bergkrystall und Quarz vorkommende Kieselsäure ist zwar ebenfalls, letztere im fein gepulverten Zustande, in Auflösungen von reinen und kohlensauren feuerbeständigen Alkalien auflöslich, doch weit schwerer als die ungeglühte, künstlich bereitete.

Von den kieselsauren Verbindungen sind die, welche ein Alkali enthalten und sehr basisch sind, in Wasser auflöslich. Je mehr Kieselsäure diese Verbindungen enthalten, um so schwerer lösen sie sich in kaltem Wasser auf, und wenn sie mit einem grofsen Ueberschusse von Kieselsäure verbunden sind, so widerstehen sie der Einwirkung des Wassers und der Säuren; doch ist die Fluorwasserstoffsäure hiervon ausgenommen. Eine solche Verbindung ist das Glas. In diesem ist bei qualitativen analytischen Untersuchungen die Gegenwart des Alkali's schwer zu entdecken. Man mufs zu diesem Zwecke das fein gepulverte saure kieselsaure Alkali im Platintiegel mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergiefsen, darauf Schwefelsäure hinzufügen und bis zur Trocknifs abdampfen, worauf das Alkali als schwefelsaures zurückbleibt, und als solches leicht erkannt werden kann.

Löst man die sehr basischen kieselsauren feuerbeständigen Alkalien in sehr vielem Wasser auf, und übersättigt diese Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, so wird Kieselsäure von der leicht auflöslichen Modification frei, sie bleibt bei grofser Verdünnung vollständig aufgelöst, und es entsteht keine Fällung. Wird aber dasselbe basische kieselsaure Alkali nur in wenig Wasser aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Säure übersättigt, so wird der gröfste Theil der Kieselsäure als Gal-

lerte oder gelatinöse Flocken abgeschieden, die sich durch mehr hinzugefügtes Wasser nicht mehr auflösen; ein anderer Theil der Kieselsäure bleibt indessen in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Je verdünnter daher die wäfsrige Auflösung eines basisch kohlensauren Alkali's ist, desto weniger Kieselsäure scheidet sich bei der Uebersättigung mit Säuren aus, und ist sie sehr verdünnt, so scheidet sich, wie schon angeführt, oft keine Kieselsäure aus. Je concentrirter hingegen die Auflösung ist, desto mehr scheidet sich bei der Uebersättigung Kieselsäure aus; und bei einer gewissen Concentration scheidet sich bei der Uebersättigung die Kieselsäure in solcher Menge aus, dafs die ganze Auflösung zu einem dicken Klumpen gerinnt.

Dampft man die übersättigte Flüssigkeit ab, aus welcher sich wenig oder keine Kieselsäure abgesondert hat, so scheidet sich, wenn die Auflösung bis zu einem gewissen Punkte concentrirt wird, nach dem Erkalten die Kieselsäure als eine durchsichtige Gallerte ab, die viel Aehnlichkeit mit der hat, welche sich beim Erkalten einer Auflösung von thierischem Leim in kochendem Wasser bildet. Uebergiefst man eine solche Kieselgallerte mit Wasser, so scheidet sich zwar der gröfste Theil der Kieselsäure als unlösliche zarte Flocken ab, ein Theil davon löst sich jedoch im Wasser auf. Dampft man aber die Kieselgallerte weiter bis zur völligen Trockenheit ab, so bleibt nachher bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurück.

Die basischen Verbindungen der Kieselsäure mit Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verhalten sich wenigstens gegen Säuren den basischen kieselsauren Alkalien ähnlich. Behandelt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so wird dadurch die gröfste Menge der Kieselsäure ausgeschieden, aber ein Theil derselben bleibt aufgelöst, und bildet, wenn die saure Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt wird, eine Gallerte; auch scheidet

die Kieselsäure sich erst vollkommen ab, wenn die Gallerte bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit Wasser behandelt wird.

Die Verbindungen der Kieselsäure mit nicht alkalischen Basen sind in Wasser unlöslich. Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren können sie in zwei Klassen getheilt werden; einige von ihnen werden nämlich durch stärkere Säuren, z. B. durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, zersetzt; die andern aber widerstehen der Einwirkung der stärksten Säuren.

Bei den Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, welche sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen, geschieht die Zersetzung auf verschiedene Weise. Uebergiefst man die fein zerriebene Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte, so zersetzt sie sich oft plötzlich; es wird dabei viel Wärme frei, und das Ganze erstarrt zu einer gelatinösen Masse. Wird dann Wasser hinzugesetzt, so lösen sich die Basen, welche früher mit der Kieselsäure verbunden waren, als Chlormetalle auf, während die Kieselsäure als zarte Flokken zurückbleibt. Von dieser Art sind besonders mehrere in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen, die Zeolithe genannt werden. Unter diesen gehören vorzüglich diejenigen hieher, die Krystallisationswasser enthalten; doch werden diese in den meisten Fällen fast gar nicht von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen, wenn sie vorher geglüht worden sind. — Oft hingegen werden die feinzerriebenen kieselsauren Verbindungen nur durch längere Digestion mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, ohne dafs sich dabei eine gelatinöse Masse oder eine Gallerte bildet; die Kieselsäure scheidet sich als ein zartes Pulver aus der Chlorwasserstoffsäure ab.

Diejenigen kieselsauren Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, werden im fein zertheilten Zustande durch Glühen mit dem Dreifachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron, unter Ent-

wickelung von Kohlensäuregas, zersetzt. Man mengt das Pulver mit dem gepulverten kohlensauren Alkali in einem Platintiegel, und glüht es darin. Enthält die Verbindung viel Kieselsäure, so bekommt man nach dem Glühen eine geschmolzene Masse; enthält sie weniger, so ist die Masse nach dem Glühen nur zusammengesintert. Behandelt man sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so lösen sich die Basen, die mit der Kieselsäure verbunden waren, in derselben auf, während der gröfste Theil der Kieselsäure sich ausscheidet; ein Theil davon bleibt aber aufgelöst, und bildet bei dem Abdampfen der sauren Flüssigkeit bei einer gewissen Concentration eine Gallerte. Wenn indessen nur sehr wenig Kieselsäure in der Verbindung enthalten ist, so kann sich oft die ganze geglühte Masse in der verdünnten Chlorwasserstoffsäure auflösen.

Viele kieselsaure Verbindungen scheinen im Anfange durch Säuren nicht angegriffen zu werden; wenn man sie aber längere Zeit damit digerirt, so werden sie doch dadurch zersetzt, besonders wenn man zur Zersetzung Schwefelsäure nimmt, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure zersetzt bei längerer Digestion fast alle kieselsaure Verbindungen.

Einige wenige kieselsaure Verbindungen werden weder durch Säuren, noch durch Glühen mit kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt. Die Zersetzung derselben geschieht am besten, wenn man sie in sehr fein gepulvertem Zustande mit dem Dreifachen des Gewichtes an reinem Kali mengt und in einem Silbertiegel glüht.

Von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen werden folgende durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt: Apophyllit, Natrolith, Scolezit, Mesolith, Mesol, Analcim, Laumonit, Kaliharmoton, Leucit, Elaeolith, Brewsterit, Sodalith, Cronstedtit, Ilvait, Gehlenit, Wernerit, Tafelspath, Nephelin, Cancrinit, Mellinit, Chabasit, Pectolith, Okenit, Davyn, Gadolinit, Allophan, Helvin, Datholith, Botryolith, Haüyn, Nosian, Lasurstein,

Eudialith, Orthit, Kieselzinkerz, Kieselwismutherz, Sideroschisolith, Hisingerit, Dioptas, Meerschaum; — Kieselmalachit, Stilbit, Epistilbit, Heulandit, Anorthit, Titanit (Sphen), Pyrosmalith, Cerit, Cerin. Die erstgenannten dieser Verbindungen bilden, im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, eine Gallerte, was bei den 9 letzten nicht der Fall ist, von denen einige nur im sehr fein gepulverten Zustande durch lange fortgesetzte und sehr heifse Digestion vollständig zerlegt werden. Die meisten von ihnen, jedoch nicht alle, widerstehen der Einwirkung der Säuren, wenn sie geglüht worden sind. Einige, aber besonders nur einige von den letztgenannten, werden auch nach dem Glühen durch Säuren zersetzt.

Folgende in der Natur vorkommende Verbindungen widerstehen der Einwirkung der Säuren entweder ganz, oder werden doch im gepulverten Zustande schwer durch dieselben zerlegt, so dafs man sich zur Zersetzung derselben ihrer nicht bedienen darf; sie müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden: Feldspath, Albit, Petalit, Spodumen, Oligoclas, Labrador, Rhyacolith, Barytharmoton, Olivin, Prehnit, Rothbraunsteinerz, Glimmer, Lepidolith, Talk, Chlorit, Pinit, Achmit, Amphibol, Anthophyllit, Pyroxen, Diallag, Schillerstein, Epidot, Idocras, Granat, Dichroit, Smaragd, Euclas, Phenakit, Turmalin, Axinit, Topas, Chondrodit, Picrosmin, Karpholith, Speckstein, Serpentin, Bimsstein, Obsidian, Pechstein, Perlstein.

Zu diesen gehören auch die verschiedenen Arten von künstlichem Glas und die sogenannten künstlichen Edelsteine.

Von den kieselsauren Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, auch durch's Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht vollständig zersetzt werden, und nur durch Glühen mit reinem Kali vollständig sich zerlegen, finden sich nur folgende in der Natur,

nämlich: Zircon, Cyanit, Cymophan, Staurolith und Andalusit.

Vor dem Löthrohr erkennt man die Kieselsäure daran, dafs sie sich in einer Perle von Phosphorsalz fast gar nicht, oder nur in höchst geringer Menge, selbst nach sehr langem Blasen, auflöst. Während des Blasens schwimmt die Kieselsäure in der flüssigen Kugel, und bildet eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse, die man besser während des Schmelzens als nach dem Erkalten sehen kann. Wird eine kieselsaure Verbindung mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr behandelt, so lösen sich die Basen in demselben auf, und die abgeschiedene Kieselsäure schwimmt in der Perle. — In Borax löst sich hingegen die Kieselsäure vollkommen, aber nur sehr langsam auf. — Mit Soda schmilzt die Kieselsäure auf der Kohle vor dem Löthrohre zu einer ganz klaren Perle, wobei sich Kohlensäuregas unter Brausen entwickelt. Es giebt nur wenige Substanzen, welche vor dem Löthrohre mit Soda zu einer Perle zusammenschmelzen; von diesen bildet nur die Kieselsäure ein durchsichtiges, klares, farbloses Glas mit Soda, wodurch sie leicht erkannt werden kann. Auch wenn die Kieselsäure eine geringe Menge von einer Erde enthält, so schmilzt sie noch mit Soda zu einem klaren Glase zusammen. Dies ist z. B. bei dem Feldspath der Fall. Je mehr eine kieselsaure Verbindung aber Erden, oder überhaupt nicht alkalische Basen enthält, eine um so unschmelzbarere Verbindung giebt sie mit Soda, und zwar vorzüglich, wenn man von dieser viel hinzusetzt (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 114.).

Die Kieselsäure unterscheidet sich von andern Substanzen dadurch, dafs sie wenigstens im geglühten Zustande, aufser in Fluorwasserstoffsäure, in den Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure, unauflöslich ist. Am sichersten kann man sie in ihren Verbindungen vor dem

Löthrohre durch ihr Verhalten gegen Phosphorsalz und Soda erkennen, und von allen andern Substanzen unterscheiden.

11. Tantalsäure, $\dddot{Ta}$.

Die Tantalsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein weifses, unschmelzbares Pulver, das befeuchtetes Lackmuspapier nicht röthet. Sie ist in Säuren und in Auflösungen von Alkalien ganz unauflöslich. In reinem Kali löst sie sich aber auf, wenn sie damit geschmolzen wird; sie treibt durch's Schmelzen auch aus den kohlensauren feuerbeständigen Alkalien die Kohlensäure unter Brausen aus, und verbindet sich mit denselben. Auch vom zweifach schwefelsauren Kali wird sie aufgelöst, wenn man sie damit zusammenschmilzt. Behandelt man die mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzene Tantalsäure mit Wasser, so bleibt die Säure als Hydrat ungelöst zurück.

Das Hydrat der Tantalsäure ist ein in Wasser unlösliches Pulver von milchweifser Farbe, das aber das Lackmuspapier röthet, wenn es im feuchten Zustande darauf gelegt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in sehr geringer Menge auf, doch wird es aus dieser Auflösung durch Wasser wiederum gefällt. Von Fluorwasserstoffsäure wird es ganz aufgelöst, aber alle andere Säuren lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Von einer Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali wird das Hydrat der Tantalsäure in ziemlich grofser Menge zu einer farblosen Auflösung gelöst, wenn es damit gekocht wird. Alkalien fällen die Tantalsäure aus dieser Auflösung. In dieser Auflösung bewirkt eine Auflösung von Kaliumeisencyanür einen gelben, und Galläpfelaufgufs einen oraniengelben Niederschlag. Auch wenn man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelaufgufs übergiefst, so nimmt es eine oraniengelbe Farbe an, und die überstehende Flüssigkeit wird gelb.

Das

Das Hydrat der Tantalsäure ist in einer Auflösung von Kali auflöslich. Wird daher geglühte Tantalsäure mit reinem Kali in einem Silbertiegel geschmolzen, so löst sich die geschmolzene Masse in Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird die Tantalsäure durch Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren gefällt, und durch einen Ueberschufs derselben nicht wieder aufgelöst. Wenn aber die Tantalsäure mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen worden ist, so löst sich das entstandene tantalsaure Kali nicht durch hinzugefügtes Wasser auf, weil es in dem überschüssigen kohlensauren Alkali unlöslich ist; hat man aber dies durch kaltes Wasser fortgeschafft, so kann man das tantalsaure Alkali in kochendem Wasser auflösen. Aus dieser Auflösung wird die Tantalsäure schon durch die Kohlensäure der Luft abgeschieden.

Das Hydrat der Tantalsäure wird durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert. Setzt man zu der Auflösung der Tantalsäure in zweifach oxalsaurem Kali Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wird die Tantalsäure durch das Ammoniak gefällt, während Schwefelwasserstoffgas entweicht.

Vor dem Löthrohre wird die Tantalsäure vom Phosphorsalz zu einem klaren Glase aufgelöst, wodurch sie sich von der Kieselsäure unterscheidet. In Borax löst sie sich zu einem farblosen klaren Glase auf, doch wird dies milchweifs, entweder schon beim Erkalten, oder wenn es nach dem Erkalten von Neuem ganz gelinde erhitzt wird; hierdurch unterscheidet sie sich ebenfalls von der Kieselsäure. Mit Soda verbindet sich die Tantalsäure unter Brausen, wird aber dadurch auf Kohle nicht reducirt (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 83.).

Die Tantalsäure unterscheidet sich von vielen Substanzen dadurch, dafs sie im geglühten Zustande in allen

Auflösungsmitteln unauflöslich ist. Am besten aber unterscheidet man sie von allen Substanzen dadurch, dafs sie sich in Wasser auflöst, wenn sie mit reinem Kali geschmolzen worden ist, und dafs in dieser alkalischen Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure ein milchweifser Niederschlag von Tantalsäurehydrat bewirkt wird, der sich in einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure nicht wieder auflöst. Von der Kieselsäure kann sie, aufser durch ihre milchweifse Farbe, noch durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre unterschieden werden.

12. Titansäure, $\ddot{T}i$.

Die Titansäure bildet in ihrem reinen Zustande ein weifses Pulver, wenn sie durch Glühen von wasserhaltiger Titansäure, die man durch Kochen aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure gefällt hat, bereitet worden ist. Hat man sie aber aus ihrer Auflösung durch ein Alkali gefällt, und dann geglüht, so bildet sie zusammenhängende Klumpen von schwach hellbräunlicher Farbe und starkem Glanze. Bisweilen ist die Titansäure gelblich oder röthlich gefärbt; sie enthält dann aber eine geringe Spur von Eisenoxyd. Beim Erhitzen färbt sich die Titansäure citronengelb, doch verliert sie diese Farbe beim Erkalten und wird wieder weifs.

Die geglühte Titansäure ist in allen Säuren unauflöslich, ausgenommen in der concentrirten Schwefelsäure, in welcher sie sich beim Erhitzen auflöst. Wird sie mit reinen oder kohlensauren feuerbeständigen Alkalien geglüht, so verbindet sie sich damit, und treibt aus letztern die Kohlensäure unter Brausen aus. Die geschmolzene Verbindung ist krystallinisch. Das Wasser löst in dieser Verbindung das überschüssige Alkali auf, und läfst saures titansaures Alkali ungelöst zurück. Dies löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, wenn man es bei höchst gelinder Wärme damit digerirt. Kocht man aber diese saure Auflösung nach Verdünnung mit Wasser anhaltend,

so wird dadurch der größte Theil der Titansäure als ein weißer schwerer Niederschlag gefällt. Beim Filtriren dieses Niederschlages läuft die Flüssigkeit so lange klar durch's Papier, als sie noch sauer ist; süßt man aber die erhaltene Titansäure mit reinem Wasser aus, so geht das Waschwasser milchicht durch's dickste Papier und nimmt alle Titansäure nach sich fort, so daß, wenn man das Aussüßen fortsetzt, endlich nichts davon auf dem Filtrum bleibt. Die aus den Auflösungen der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure durch's Kochen gefällte Titansäure ist in Säuren nur wenig auflöslich; wird hingegen aus dieser Auflösung die Titansäure durch Ammoniak gefällt, so läßt sie sich gut filtriren, und löst sich in Säuren wieder vollkommen auf, wenn sie mit kaltem Wasser ausgesüßt worden ist. Hat man sie indessen mit heißem Wasser ausgesüßt, so ist sie nicht ganz vollständig in Säuren auflöslich.

In der Auflösung der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure werden weiße, voluminöse Niederschläge von wasserhaltiger Titansäure gefällt durch Auflösungen von Kali, Ammoniak, einfach und zweifach kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak. In einem Ueberschusse der Fällungsmittel sind diese Niederschläge nicht auflöslich, wohl aber wird die auf diese Weise gefällte Titansäure durch einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure und vielen andern Säuren, nicht aber von der wässrigen Auflösung der schweflichten Säure vollkommen wieder aufgelöst, wenn sie nicht mit heißem Wasser ausgesüßt und bei der Fällung alle Erwärmung so viel wie möglich vermieden worden ist. In den kohlensauren Alkalien löst sich zwar eine kleine Quantität von Titansäure auf, doch ist diese so gering, daß sie bei qualitativen Untersuchungen nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wenn die Auflösung der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure nicht zu viel freie Säure enthält,

wie z. B., wenn man sie auf die Weise bereitet hat, dafs bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein Theil der titansauren Alkalien unaufgelöst geblieben, und von der mit Wasser verdünnten Auflösung abfiltrirt worden ist, so entstehen weifse Niederschläge, wenn verdünnte Schwefelsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, besonders aber Oxalsäure hinzugesetzt wird. Es bestehen diese Niederschläge aus Titansäure, verbunden mit der zur Fällung angewandten Säure. Sie werden durch ein Uebermaafs der hinzugefügten Säure, so wie auch durch freie Chlorwasserstoffsäure, vollständig wieder aufgelöst, doch gebraucht der Niederschlag der oxalsauren Titansäure eine nicht ganz unbedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, um aufgelöst zu werden. — Andere Säuren, wie Salpetersäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, bringen keine Fällungen in den Auflösungen der titansauren Alkalien in Chlorwasserstoffsäure hervor.

Enthält eine Auflösung von titansaurem Alkali in Chlorwasserstoffsäure so wenig Chlorwasserstoffsäure wie nur möglich, so wird in derselben durch Galläpfelaufgufs ein oranienrother Niederschlag von gerbstoffsaurer Titansäure bewirkt. Wird Titansäure, die durch's Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, mit Galläpfelaufgufs übergossen, so färbt sie sich oranienroth oder braungelb.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in den sauren Auflösungen der Titansäure eine schmutzig dunkelgrüne Fällung von Titaneisencyanür.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in den sauren Auflösungen der titansauren Alkalien keinen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt, wenn es im Uebermaafse zu sauren Auflösungen der titansauren Alkalien gesetzt wird, einen weifsen Niederschlag

von Titansäure, während Schwefelwasserstoffgas entweicht. Enthält indessen die Auflösung auch nur eine Spur von Eisenoxyd, so ist die Fällung grau oder schwarz.

Stellt man eine Stange metallischen Zinks in die Auflösung des titansauren Alkali's in Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich die Flüssigkeit blau, und bleibt im Anfange klar, während durch die freie Säure Wasserstoffgas entwickelt wird. Nach längerer Zeit setzt sich ein blauer Niederschlag ab, der nach und nach weifs wird. Nimmt man das Zink fort, wenn die blaue Flüssigkeit noch klar ist, und setzt dann zu dieser einen Ueberschufs einer Auflösung von Kali oder Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag, der sich nach und nach weifs färbt, während Wasserstoffgas entwickelt wird. Wenn die Titansäure durch Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, und man ein Stück Zink in die Fällung legt, so bekommt sie eine blaue Farbe, die vom Zink ausgeht. — Enthält eine Auflösung nur eine geringe Menge von Titansäure, so wird sie durch Zink nicht blau. — Aehnlich dem Zink verhält sich metallisches Eisen und Zinn.

Die Verbindungen der Titansäure mit Basen scheinen alle, so weit wir sie kennen, wenigstens im sehr fein geschlämmten Zustande, selbst nach dem Glühen, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöslich zu sein. Durch Erwärmen wird das Auflösen beschleunigt, doch darf nur eine sehr mäfsige Hitze angewandt werden, weil sonst dadurch die aufgelöste Titansäure könnte gefällt werden, die sich dann nicht mehr in Chlorwasserstoffsäure auflöst.

In vielen titansauren Verbindungen kann man bei Untersuchungen die Gegenwart der Titansäure, so wie manchmal auch die Gegenwart der mit ihr verbundenen Basen, leicht übersehen. In den Verbindungen der Titansäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden findet man die Gegenwart letzterer, nachdem aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure durch Ammoniak gefällt worden ist, in der von derselben abfiltrir-

ten Flüssigkeit. Wenn aber die Titansäure mit solchen Basen verbunden ist, die aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ebenfalls durch Alkalien gefällt werden, so ist es manchmal schwer, die Titansäure von denselben auch nur auf solche Weise zu trennen, dafs sie ihrer Natur nach mit Genauigkeit untersucht werden kann. Sind diese Basen von der Art, dafs sie aus ihrer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können, so werden sie durch dieses Mittel von der Titansäure getrennt; in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man dann leicht die Gegenwart der Titansäure. Sind die Basen hingegen von der Art, dafs sie nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie z. B. das Eisenoxydul und Eisenoxyd, mit welchen die Titansäure sehr häufig in der Natur vorkommt, so geht es wohl häufig an, dafs man bei qualitativen Analysen die Titansäure aus der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure durch's Kochen fällt, und sie dann weiter untersucht; wenn aber nur kleine Mengen von Titansäure in der Verbindung enthalten sind, so werden sie durch's Kochen nicht mehr niedergeschlagen. Man mufs dann zu der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure die Auflösung einer nicht flüchtigen organischen Substanz setzen, wodurch sowohl die Titansäure, als auch die meisten Basen, wie man aus dem Vorhergehenden wird ersehen haben, die Eigenschaft verlieren, durch Alkalien gefällt zu werden. Hierzu pafst am besten eine Auflösung von Weinsteinsäure. Wenn diese hinzugesetzt worden ist, übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch nun nichts gefällt wird, und fällt aus dieser ammoniakalischen Lösung das Metalloxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetall. In der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Gegenwart der Titansäure nur auf die Weise finden, dafs man die

Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis die ammoniakalischen Salze verjagt und alle Kohle der Weinsteinsäure verbrannt worden ist. Es bleibt dann die Titansäure zurück. Das Verbrennen geschieht, wenn man eine grofse Menge der trocknen Masse erhalten hat, am besten in einer kleinen Platinschale, die man in die Muffel eines kleinen Probierofens stellt; bei kleineren kann dies in einem Platintiegel geschehen.

Wenn aber die Base, mit welcher die Titansäure verbunden ist, sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht in ein unlösliches Schwefelmetall verwandeln läfst, so ist die Trennung derselben von der Titansäure, selbst für qualitative Untersuchungen, oft mit der gröfsten Schwierigkeit verbunden, zumal da die Titansäure in Verbindung mit einigen Basen häufig manche Eigenschaften erhält, die derselben sonst fehlen. Dies ist vorzüglich der Fall bei der Verbindung der Titansäure mit der Zirconerde, welche auch in der Natur vorkommt. Hat man diese Verbindung in Schwefelsäure aufgelöst, und erhitzt sie bis zum Kochen, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, so wird dadurch wenig oder fast gar keine Titansäure gefällt, obgleich die Titansäure aus einer verdünnten schwefelsauren Auflösung, wenn sie allein darin enthalten ist, durch's Kochen vollständig gefällt wird. In einer Auflösung beider Substanzen entsteht gleichfalls durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür gar keine Fällung. Die Zirconerde kann auch selbst aus solcher Auflösung durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht frei von Titansäure gefällt werden, denn auch eine Auflösung von reiner Titansäure wird durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt; dies geschieht nur dann nicht, wenn sie zu viel freie Säure enthält. Die einzige Methode, deren man sich bedienen kann, um bei einer qualitativen Untersuchung beide von einander so zu trennen, dafs sie einzeln geprüft werden können, ist

die von Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 208.). Man fällt nach dieser beide aus der Auflösung durch Ammoniak, glüht den Rückstand, und schmilzt ihn in einem Platintiegel mit zweifach schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser digerirt, und die dadurch ungelöste Verbindung von Titansäure und Zirconerde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Diese löst vorzüglich nur Zirconerde auf, die in der Auflösung erkannt werden kann, während die Titansäure ungelöst zurückbleibt.

Von andern Basen, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, wie Thonerde und Beryllerde, mufs man die Titansäure durch dieses Mittel zu trennen suchen; sind aber die Basen unlöslich in einer Auflösung von Kali, so mufs man versuchen, die Titansäure durch's Kochen von ihnen zu scheiden.

Kommt Titansäure mit Kieselsäure in Verbindung mit Basen vor, so mufs die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure in einem verschlossenen Glase digerirt werden. Es löst sich die Titansäure in Verbindung mit den Basen auf, und die Kieselsäure bleibt unaufgelöst. Die Digestion mufs in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, dafs dadurch die in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titansäure nicht ausgeschieden wird, denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, so wird sie, wie schon oben angeführt ist, durch kein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst. Die Kieselsäure wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgesüfst, und kann ihrer Natur nach erkannt werden. Die aufgelöste Titansäure in der Auflösung wird von den Basen getrennt.

Durch das Löthrohr erkennt man die Titansäure und die Verbindungen der Titansäure mit solchen Basen, welche die Flüsse nicht färben, daran, dafs sie, in Phosphorsalz aufgelöst, dem Glase, wenn sie längere Zeit da-

mit in der innern Flamme behandelt werden, eine blaue, oder vielmehr violette Farbe mittheilen, die sich erst deutlich bei der vollständigen Abkühlung zeigt. Bei manchen titansauren Verbindungen wird ein anhaltendes Blasen mit der innern Flamme erfordert, um nach der Abkühlung die blaue Färbung der Perle zu erhalten. Durch einen Zusatz von Zinn erhält man die blaue Färbung schneller. In der äufsern Flamme verschwindet die blaue Farbe der Perle. Enthält die Titansäure Eisen, so bekommt die Perle in der innern Flamme nach dem Erkalten eine blutrothe Farbe. — Mit Borax bildet die Titansäure in der äufsern Flamme ein farbloses Glas, das durch erneuertes Erhitzen milchweifs wird. Durch die innere Flamme wird das Glas gelb, und durch längeres Blasen erhält es nach dem Erkalten eine violette, und bei gröfseren Mengen von Titansäure eine dunkelschwarzblaue Farbe; durch erneuertes Erhitzen wird das Glas lichtblau und emailartig. Mehrere titansaure Verbindungen, wie der in der Natur vorkommende Titanit (Sphen), geben mit Borax in der innern Flamme kein blaues Glas, wohl aber mit Phosphorsalz. — Mit Soda schmilzt die Titansäure auf der Kohle unter Brausen zu einem gelben Glase, das beim Erkalten weifsgrau und undurchsichtig wird (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 84.).

Die Titansäure läfst sich dadurch, dafs sie mit Phosphorsalz nur in der innern Flamme eine blaue oder violette Farbe giebt, nicht mit den Oxyden des Mangans und des Kobalts verwechseln, da die ersteren nur in der äufsern Flamme, die letzteren sowohl in der äufsern, als auch in der innern Flamme dem Phosphorsalze violette oder blaue Farben mittheilen.

Die Titansäure unterscheidet man von andern Substanzen sehr gut dadurch, dafs sie aus ihren sauren Auflösungen durch's Kochen gefällt, und dadurch fast unlöslich in

Chlorwasserstoffsäure wird; ferner dadurch, dafs sie durch Zink in ihren Auflösungen und im gefällten Zustande eine blaue Farbe annimmt, vorzüglich aber durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Hierdurch läfst sich wenigstens die Titansäure auch meistentheils in solchen Verbindungen erkennen, deren andere Bestandtheile schwieriger darin zu entdecken sind.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, besonders von Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Titansäure aus der Auflösung ihrer Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure durch Alkalien gänzlich. Auch kann sie aus solchen Auflösungen, sie mögen sauer sein oder einen Ueberschufs von Alkali enthalten, nicht durch Kochen gefällt werden. Hat man zu der Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure Weinsteinsäure, und darauf einen Ueberschufs von Ammoniak gesetzt, so bringt in dieser ammoniakalischen Auflösung Galläpfelaufgufs einen schmutzig dunkelgrünen, nicht oraniengelben Niederschlag hervor, der sich erst nach sehr langer Zeit vollständig absetzt.

13. Säuren des Antimons.

a. Antimonsäure, $\dddot{Sb}$.

Die Antimonsäure ist in ihrem reinen Zustande gelb; als Hydrat hat sie eine weifse Farbe. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so verliert sie einen Theil des Sauerstoffs, verwandelt sich in antimonichte Säure und wird weifs. Wenn man daher das Hydrat der Antimonsäure erhitzt, so wird es bei der ersten Einwirkung der Hitze gelb, indem es Wasser abgiebt, bei stärkerer Hitze aber wieder weifs, indem es Sauerstoff verliert. Wenn man daher die Antimonsäure in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre glüht, deren offnes Ende in eine feine Spitze ausgezogen worden ist, so entzündet sich ein glimmender Holzspahn, der an das Ende der

Glasröhre gehalten wird, von selbst und brennt mit lebhafter Flamme fort. In einer kleinen Glasretorte kann die Antimonsäure nicht vollständig in antimonichte Säure verwandelt werden; sie zeigt daher nach dem Glühen in der Mitte noch gelbliche Stellen, die aber beim stärkeren Glühen in einem Platintiegel sich verlieren.

Das Antimonsäurehydrat ist im Wasser unlöslich, löst sich aber, wiewohl schwer, durch's Erhitzen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Die Auflösung trübt sich, wenn sie mit Wasser vermischt wird. Wird die Auflösung mit einem Male mit vielem Wasser vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit im Anfange wenig, setzt aber nach einiger Zeit eben so viel von einem weifsen Niederschlage ab, als wenn sie nach und nach mit Wasser gemischt worden wäre. — In Salpetersäure ist die Antimonsäure und das Hydrat derselben unauflöslich.

Auf trocknem Wege wird aus den feuerbeständigen kohlensauren Alkalien die Kohlensäure durch Antimonsäure ausgetrieben, wenn Antimonsäure damit geschmolzen wird.

Nicht nur Antimonsäurehydrat, sondern selbst auch trockne Antimonsäure röthet das befeuchtete blaue Lackmuspapier.

Die Antimonsäure bildet mit allen Basen Salze, welche theils ganz unlöslich, theils schwerlöslich sind. Selbst die Verbindungen derselben mit den Alkalien gehören zu den schwerlöslichen. Wird das Antimonsäurehydrat mit einer Auflösung von k o h l e n s a u r e m K a l i übergossen, so verbindet sich zwar das Kali mit der Säure, aber es wird selbst durch vieles Alkali und vieles Wasser nicht alles von der gebildeten Verbindung aufgelöst. Dasselbe ist der Fall, wenn eine Auflösung von reinem K a l i dazu angewandt wird. In Auflösungen der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure werden auch durch Auflösungen von Kali, von Ammoniak, von einfach und besonders von zweifach kohlensaurem Kali weifse Niederschläge hervorge-

bracht, von welchen ein Uebermaafs des Fällungsmittels zwar viel, aber nicht alles auflöst. Am leichtesten läfst sich noch durch einen Ueberschufs von einer Auflösung von reinem Kali die durch dieselbe hervorgebrachte Fällung vollständig auflösen. Eine solche Auflösung der Antimonsäure in Kali kann, ohne dafs sie getrübt wird, mit Wasser verdünnt werden. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure aber, und fast alle andere Säuren, selbst ein Strom von Kohlensäuregas, fällen daraus die Antimonsäure als Antimonsäurehydrat.

Wird die Antimonsäure mit reinem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, so bleibt bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser ein Theil von der Verbindung der Antimonsäure mit Kali ungelöst, während ein anderer Theil davon aufgelöst wird. Diese Auflösung verhält sich gegen Säuren wie eine Auflösung des Antimonsäurehydrats in Kali. Nach Berzelius besteht der im Wasser gelöste Theil aus basisch antimonsaurem Kali, während der im Wasser ungelöste Theil saures antimonsaures Kali ist. Die durch verdünnte Säuren aus einer Auflösung der Antimonsäure in Kali gefällte Verbindung ist gleichfalls saures antimonsaures Kali. Wird Antimon oder Schwefelantimon mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Kali verpufft, und die Masse mit Wasser behandelt, so bilden sich dieselben Verbindungen.

Die meisten Verbindungen der Antimonsäure mit Basen werden durch Salpetersäure zersetzt. Diese löst die Base auf und läfst die Antimonsäure ungelöst zurück. Ist aber die antimonsaure Verbindung geglüht worden, wobei häufig eine Feuererscheinung statt findet, so kann sie meistentheils durch Säuren nicht mehr zersetzt werden.

Am meisten charakterisirend für die Antimonsäure ist, dafs in der Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, ein oraniengelber Niederschlag gefällt wird, der durch einen star-

ken Stich in's Gelbe sich von dem unterscheidet, der in sauren Auflösungen von Antimonoxyd durch Schwefelwasserstoffgas gebildet wird. Schwefelwasserstoff-Ammoniak löst diesen Niederschlag leicht auf. Durch Zusatz einer verdünnten Säure wird er wiederum erzeugt; er hat dann aber eine blassere Farbe als vorher, welche oft ganz gelb erscheint, wenn zugleich durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks viel Schwefel gefällt worden ist.

Eine Stange metallischen Zinks fällt das Antimon aus der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure, aber nicht vollständig, als ein schwarzes Pulver.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Antimonsäure wie die antimonichte Säure, in welche sie durch die erste Einwirkung der Hitze verwandelt wird.

Durch den oraniengelben Niederschlag, den Schwefelwasserstoffgas in sauren Auflösungen der Antimonsäure hervorbringt, kann dieselbe leicht erkannt und mit keiner andern Substanz, als mit den andern Oxydationsstufen des Antimons, verwechselt werden. Wie sie von diesen unterschieden werden kann, wird weiter unten bei der antimonichten Säure gezeigt werden.

Nicht flüchtige organische Substanzen, besonders Weinsteinsäure, verhindern, dafs die Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure durch Wasser und durch reine und kohlensaure Alkalien gefällt wird. Die Bildung des oraniengelben Niederschlages vermittelst Schwefelwasserstoffgas wird aber nicht dadurch gehindert.

---

b. Antimonichte Säure, $\dddot{Sb}$.

Die antimonichte Säure ist weifs. Durch's Erhitzen nimmt sie zwar eine schwachgelbe Farbe an, aber durch's Erkalten verschwindet die gelbliche Farbe, und sie wird

wieder weifs. Sowohl in verschlossenen, als auch offenen Gefäfsen läfst sie sich glühen, ohne dafs sie dadurch schmilzt oder verändert wird, und ohne dafs sie sich verflüchtigt. Das Hydrat der antimonichten Säure ist ebenfalls weifs.

Die antimonichte Säure und ihr Hydrat sind im Wasser unlöslich. In Chlorwasserstoffsäure lösen sie sich durch's Erhitzen, aber schwer, auf. Die Auflösung wird, wie die der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure, durch Vermischung mit Wasser getrübt. In Salpetersäure ist die antimonichte Säure unlöslich.

Die antimonichte Säure treibt auf trocknem Wege die Kohlensäure aus den feuerbeständigen kohlensauren Alkalien aus, wenn sie damit geschmolzen wird.

Die geglühte antimonichte Säure, so wie das Hydrat derselben, färben blaues Lackmuspapier roth, wenn man sie auf dasselbe legt, und sie darauf befeuchtet.

Die antimonichte Säure bildet mit Basen Verbindungen, die viele Aehnlichkeit mit denen haben, welche die Antimonsäure damit bildet. Eine Auflösung der antimonichten Säure in Chlorwasserstoffsäure verhält sich daher gegen Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien ähnlich wie eine Auflösung von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure. Die antimonichtsauren Verbindungen werden auch auf gleiche Weise durch Salpetersäure zersetzt, wie die antimonsauren. Die Base wird dadurch aufgelöst, während die antimonichte Säure von der Salpetersäure ungelöst bleibt. Sind indessen die antimonichtsauren Salze geglüht worden, wobei sehr häufig eine ähnliche Feuererscheinung wie beim Glühen der antimonsauren Salze statt findet, so werden sie nicht mehr durch Salpetersäure zersetzt. Die Verbindungen der antimonichten Säure mit Alkalien geben beim Glühen diese Feuererscheinung nicht, und lassen sich daher auch nach dem Glühen durch Säuren zersetzen.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom

von Schwefelwasserstoffgas, giebt in einer Auflösung von antimonichter Säure in Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag von derselben Farbe, wie der hat, welcher in einer Auflösung von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffgas entsteht.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verhält sich gegen antimonichte Säure wie gegen Antimonsäure. Eben so verhält sich auch metallisches Zink.

Wird antimonichte Säure durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle erhitzt, so wird die Kohle mit einem weifsen Rauche beschlagen, aber es zeigt sich nur dann metallisches Antimon, wenn die antimonichte Säure mit Soda gemengt worden ist (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 82.).

Durch den oraniengelben Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoffgas in sauren Auflösungen der antimonichten Säure hervorbringt, kann dieselbe von allen Substanzen, aufser vom Antimonoxyd und von der Antimonsäure, unterschieden werden. Im reinen Zustande unterscheidet sich die antimonichte Säure vom Antimonoxyd, aufser durch ihre schwerere Auflöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure, besonders dadurch, dafs sie beim Erhitzen nicht schmilzt und sich nicht verflüchtigt; von der Antimonsäure unterscheidet sie sich schon durch ihre weifse Farbe, und dadurch, dafs sie durch's Glühen in einer kleinen Retorte kein Sauerstoffgas giebt.

Schwerer sind die Verbindungen der antimonichten Säure von denen der Antimonsäure zu unterscheiden. Man mufs sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in der Kälte durch Salpetersäure zersetzen, wobei die Base sich gewöhnlich in der Säure auflöst. Die rückständige Säure prüft man dann, nachdem man sie getrocknet hat, ob sie durch Glühen in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas giebt, oder nicht. Sind indessen die antimonichtsauren Salze geglüht worden, so dafs sie sich nicht mehr durch Säu-

ren zersetzen lassen, so ist es noch schwerer zu wissen, ob sie antimonichte oder Antimonsäure enthalten. Man mufs sie dann mit einem Ueberschusse von Kalihydrat im silbernen Tiegel schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandeln, und nach Zersetzung des aufgelösten Kalisalzes durch eine Säure prüfen, ob durch diese antimonichte oder Antimonsäure gefällt worden.

Nicht flüchtige organische Substanzen, besonders Weinsteinsäure, verhindern auf dieselbe Weise die Fällung der antimonichten Säure aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure vermittelst Wasser oder Alkalien, wie dies bei der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure der Fall ist. Die Erzeugung des oraniengelben Niederschlages vermittelst Schwefelwasserstoffgas wird aber dadurch nicht gehindert. — Wird sowohl eine Auflösung von antimonichter Säure, als auch von Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von Weinstein versetzt und abgedampft, so erhält man beim Erkalten eine Gallerte und keine Krystalle von Brechweinstein, die man wohl erhält, wenn man auch nur eine kleine Menge von Antimonoxyd oder einem antimonoxydhaltigen Körper in Chlorwasserstoffsäure löst, mit einer Auflösung von Weinstein versetzt, und bei gelinder Wärme abdampft. Hierdurch kann man Antimonoxyd leicht von antimonichter Säure und Antimonsäure unterscheiden.

14. Molybdänsäure, Mo.

Die Molybdänsäure bildet entweder eine weifse Masse oder seidenglänzende Krystallnadeln. In bedeckten Gefäfsen erhitzt, schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten blafsgelb und krystallinisch ist. Wird sie beim Zutritt der Luft erhitzt, so raucht sie, und sublimirt schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur; die sub-

sublimirte Säure bildet lange glänzende Krystalle, oder auch Schuppen.

In Wasser ist die Molybdänsäure in sehr geringer Menge löslich; die Auflösung röthet schwach das Lackmuspapier. Legt man die Säure auf blaues Lackmuspapier und befeuchtet sie darauf, so wird dasselbe stark geröthet.

Die Molybdänsäure wird leicht von Auflösungen der reinen oder kohlensauren Alkalien aufgelöst; aus letzteren vertreibt sie unter Brausen die Kohlensäure. Sie bildet indessen nur mit den Alkalien leicht auflösliche Salze; die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Erden und Metalloxyden sind im Wasser schwer- oder unlöslich. In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien werden daher durch neutrale Auflösungen von Salzen der Erden und der eigentlichen Metalloxyde Niederschläge hervorgebracht. Dies geschieht selbst zum Theil schon in den Auflösungen der sauren molybdänsauren Alkalien, in welchen eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd einen weifsen, und eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sogleich einen gelblichen Niederschlag hervorbringt, welche selbst von vielem Wasser nicht gelöst werden, wohl aber in einer hinreichenden Menge von Salpetersäure löslich sind. Eine neutrale Auflösung eines Eisenoxydsalzes bringt darin einen gelblichen Niederschlag hervor, der aber in vielem Wasser auflöslich ist. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt einen weifsen Niederschlag, der ebenfalls von vielem Wasser, leichter aber noch durch Salpetersäure oder Ammoniak gelöst wird. Die Niederschläge, die in den Auflösungen der sauren molybdänsauren Alkalien durch Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium entstehen, sind weifs, werden aber, besonders der, welcher durch Chlorcalcium erzeugt worden ist, durch vieles Wasser gelöst; setzt man

indessen zu diesen Auflösungen etwas Ammoniak zur Sättigung der freien Säure, so erfolgt eine Trübung und ein Niederschlag, der selbst durch noch mehr Wasser nicht gelöst wird. In einer hinreichenden Menge von freier Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sind diese Fällungen löslich.

In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien entstehen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure weifse Niederschläge, die aber durch ein Uebermaafs der Säuren, und selbst durch vieles Wasser aufgelöst werden. Ist daher die Auflösung des molybdänsauren Alkali's sehr verdünnt, so erfolgt keine Fällung durch die erwähnten Säuren. Oxalsäure, Weinsteinsäure, Essigsäure und auch Schwefelsäure bringen keine Fällungen, selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien, hervor. Chlorwasserstoffsäure kann dann noch oft in solcher Auflösung eine Fällung bewirken, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, die von einem Uebermaafse der Oxalsäure und Weinsteinsäure gelöst wird.

Die Molybdänsäure selbst wird durch Säuren leicht aufgelöst, doch vorzüglich nur, ehe sie bis zum Schmelzen erhitzt worden ist. Nach dem Glühen wird sie von den meisten Säuren nicht aufgelöst. Saures weinsteinsaures Kali löst aber beim Kochen mit Wasser die geschmolzene Molybdänsäure auf.

In den Auflösungen der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure, so wie in den Auflösungen der molybdänsauren Salze im Wasser, zu welchen eine freie Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, hinzugefügt worden ist, wird durch Auflösungen von Kaliumeisencyanür ein dicker rothbrauner Niederschlag hervorgebracht, der durch Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit aufgelöst wird. Auflösungen von Kaliumeisencyanid bringen in denselben ebenfalls eine rothbraune Fällung hervor, die von

etwas hellerer Farbe ist, sich aber auch in Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit auflöst.

In den mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösungen der Molybdänsäure und ihrer Salze wird durch Schwefelwasserstoffwasser, wenn dasselbe in einem Uebermaasse hinzugesetzt wird, ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän erzeugt; die über demselben stehende Flüssigkeit ist grün. War nur sehr wenig Molybdänsäure vorhanden, so erhält man durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser nur eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich aber durch Stehen, oder schneller durch Erwärmung, ein brauner Niederschlag absondert, was auch bei der Auflösung der Fall ist, die viel Molybdänsäure enthält. Eben so wirkt ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, wenn derselbe so lange hindurchgeleitet wird, dass die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist. Es ist indessen sehr schwer, alles Molybdän als braunes Schwefelmolybdän vollständig zu fällen, so dass die davon abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen farblos ist. Gewöhnlich ist sie schwach grünlich und bläulich gefärbt, und enthält noch sehr geringe Spuren von Molybdän. Wird hingegen zu einer Auflösung der Molybdänsäure oder eines molybdänsauren Alkalis nur sehr wenig Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, so dass dasselbe nicht durch den Geruch zu bemerken ist, so erhält man eine blaue Flüssigkeit; mit mehr Schwefelwasserstoffwasser bekommt man eine blaue Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag, und erst durch ein Uebermaass von Schwefelwasserstoffwasser die Erscheinungen, von denen so eben die Rede war. — In neutralen molybdänsauren Alkalien bewirkt ein Uebermaass von Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung; die Flüssigkeit wird nur gelblich. Erst bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erfolgt die Fällung des Schwefelmolybdäns.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu Auflösungen von molybdänsauren Alkalien gesetzt, bewirkt in

Anfange keine Veränderung; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit aber goldgelb. Verdünnte Säuren bewirken in ihr eine braune Fällung von Schwefelmolybdän.

Molybdänsaure Alkalien mit Chlorwasserstoff-Ammoniak geglüht, geben braunschwarzes Molybdänoxyd, das indessen oft metallisches Molybdän enthalten kann (S. 191.).

Eine Stange von metallischem Zink reducirt in der Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Auflösung eines molybdänsauren Alkali's, zu welcher Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse hinzugesetzt worden ist, die Molybdänsäure zu Molybdänoxydul, welches in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit färbt sich daher durch Zink dunkelschwarzbraun (S. 189.). Die Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxydul geschieht indessen nicht plötzlich; daher wird durch die erste Einwirkung des Zinkes die Flüssigkeit erst blau, grün, und zuletzt endlich schwarzbraun. Zinn verhält sich eben so.

Zinnchlorür zu der Auflösung eines molybdänsauren Alkali's gesetzt, bewirkt sogleich eine grünblaue Fällung, welche sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer klaren grünen Flüssigkeit auflöst.

Wird die Auflösung eines molybdänsauren Alkali's mit Molybdänmetall, Molybdänoxydul oder Molybdänoxyd gekocht, nachdem man Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, so erhält man eine Flüssigkeit von schöner dunkelblauer Farbe, welche eine Auflösung von molybdänsaurem Molybdänoxyd in Chlorwasserstoffsäure ist. Am leichtesten erhält man aus einer Auflösung von einem molybdänsauren Alkali diese blaue Flüssigkeit, wenn man sie mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt, darauf in einen kleinen Theil dieser Flüssigkeit eine Stange Zink oder Zinn setzt, und nach Wegnahme derselben die dunkelschwarzbraune, Molybdänoxydul enthaltende Flüssigkeit zu der noch nicht reducirten Auflösung des molybdänsauren Alkali's setzt. Ist nicht

genug Chlorwasserstoffsäure vorhanden gewesen, so erhält man aufser der blauen Flüssigkeit noch einen blauen Niederschlag. Wird die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Kali gekocht, so verliert sie die blaue Farbe; es setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag von Molybdänoxyd ab, während das Alkali sich mit der Molybdänsäure verbindet.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Molybdänsäure zu Phosphorsalz und Borax wie das Molybdänoxydul *(S. 190.)*.

Die Molybdänsäure kann in ihren auflöslichen Verbindungen mit Alkalien durch das Verhalten der Auflösungen gegen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, gegen Schwefelwasserstoffgas, wenn die Auflösungen sauer gemacht worden sind, und auch durch die Erzeugung der blauen Flüssigkeit auf die Weise, wie es so eben gezeigt worden ist, so wie durch das Löthrohr erkannt und mit keiner andern Substanz verwechselt werden. — In den Verbindungen der Molybdänsäure mit den meisten Metalloxyden kann man die Molybdänsäure aus der Auflösung derselben in Säuren, durch Sättigung derselben mit Ammoniak und Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, von den Metalloxyden, die in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt werden, trennen. In der Auflösung überzeugt man sich leicht von der Gegenwart des Molybdäns, wenn man zu derselben eine verdünnte Säure hinzusetzt, wodurch braunes Schwefelmolybdän niederfällt. Dies wird filtrirt und getrocknet, und darauf beim Zutritt der Luft erhitzt; hierbei verbrennt der Schwefel, und es bildet sich Molybdänsäure.

15. Wolframsäure, $\dddot{W}$.

Die Wolframsäure hat eine gelbliche Farbe, die beim Erhitzen dunkel citronengelb wird. Häufig erhält man sie als ein grünliches Pulver. Sie ist feuerbeständig und wird

vom Wasser nicht aufgelöst. Wenn man sie befe auf blaues Lackmuspapier legt, so wird dies nicht lich dadurch geröthet. Von den Säuren wird sie aufgelöst.

Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien die in Wasser auflöslich sind. Sie wird daher in geglühten Zustande durch Auflösungen von reinen kohlensauren Alkalien aufgelöst; doch geschieht die lösung selbst in der Wärme schwer, wenigstens schwerer, als die der geglühten Molybdänsäure. Bei Behandlung der Wolframsäure mit Auflösungen koh saurer Alkalien ist es schwer ein Brausen von ent chendem Kohlensäuregas zu bemerken.

In den Auflösungen der wolframsauren Alkalien gen viele Säuren Niederschläge hervor. Chlorwas stoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wirken darin weiſse Fällungen. Die durch Chlor serstoffsäure und Salpetersäure hervorgebrachten Nie schläge erhalten nach einiger Zeit, wenn sie sich ab setzt haben, einen Stich in's Gelbliche; schneller ge dies durch's Erhitzen. Der durch Schwefelsäure bew bleibt indessen länger weiſs und wird durch's Erh minder gelb. Diese Niederschläge lösen sich in ein Ueberschusse der hinzugesetzten Säure nicht auf, und terscheiden sich dadurch von den Fällungen, die in Auflösungen der molybdänsauren Alkalien durch Säur bewirkt werden, aber dessen ungeachtet wird von ner der genannten Säuren die Wolframsäure vollständ gefällt. Die Phosphorsäure giebt in den Auflös gen der wolframsauren Alkalien einen Niederschlag, d in einem Uebermaaſse der Phosphorsäure auflöslich Oxalsäure bringt darin keinen Niederschlag herv Eben so entsteht darin auch durch einige nicht flüchti organische Säuren, wie durch Weinsteinsäure un Citronensäure, keine Fällung. Die Essigsäure hin gegen bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Al

n einen Niederschlag, der sich in einem Uebermaafse ssigsäure nicht auflöst und nach längerer Zeit nicht lich wird.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Erden Metalloxyden scheinen alle, die wolframsaure Talk- vielleicht ausgenommen, in Wasser unauflöslich zu n. Es entstehen daher Niederschläge in den Auflö- gen der wolframsauren Alkalien durch die Auflösun- der Salze von Erden und Metalloxyden. Auflösun- von Chlorbaryum, Chlorcalcium, von sal- ersaurem Bleioxyd, von salpetersaurem Sil- oxyd, bringen in denselben weifse Fällungen her- die durch vieles Wasser nicht aufgelöst werden. h freie Salpetersäure, oder durch andere Säuren, wer- die Verbindungen der Wolframsäure zersetzt: die e löst sich auf, während die Wolframsäure sich aus- eidet, doch geschieht dies nicht vollständig. Mehrere dieser Verbindungen der Wolframsäure werden aber unvollkommen durch Säuren zersetzt. Am besten wirkt man die vollkommene Zersetzung derselben, wenn Base unlöslich in kohlensauren Alkalien ist, auf die se, dafs man die wolframsaure Verbindung mit un- fähr drei Theilen von kohlensaurem Kali oder Natron einem Platintiegel zusammenschmilzt. Wenn darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so bleibt die Base ungelöst zurück, während das entstandene wolframsaure Alkali sich darin auflöst, in welcher Auf- lösung die Gegenwart der Wolframsäure dann leicht er- kannt werden kann.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien in einigen freien Säuren, wie z. B. in der Phosphorsäure, fast keine Trü- bung.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der Auflösung eines wolframsauren Alkali's im Anfange keine Veränderung; setzt man aber verdünnte Chlorwas-

serstoffsäure hinzu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram, dessen Farbe aber erst richtig erkannt werden kann, wenn das Ganze einige Zeit gestanden hat.

Uebersättigt man die Auflösung eines wolframsauren Alkali's mit einer Säure, und stellt dann in den dadurch entstandenen Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, oder wenn der Niederschlag sich in der Säure aufgelöst hat, in die Auflösung desselben eine Stange metallischen Zinks, so erhält man eine schöne blaue Färbung von wolframsaurem Wolframoxyd. In der Auflösung des wolframsauren Alkali's in einem Ueberschusse von Phosphorsäure, oder in der durch Essigsäure bewirkten Fällung, entsteht durch Zink eine schönere blaue Färbung, als in den Niederschlägen, die durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden sind. In der durch Salpetersäure in der Auflösung eines wolframsauren Alkali's entstandenen Fällung wird durch eine Stange Zink keine blaue Farbe hervorgebracht. Eben so auch nicht in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien in Weinsteinsäure und Citronensäure, wohl aber in der in Oxalsäure.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Wolframsäure wie Wolframoxyd (S. 194.).

Die Wolframsäure kann durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, und durch das Verhalten ihrer Verbindungen mit Säuren gegen Zink, nur mit der Titansäure verwechselt werden. Von dieser unterscheidet sie sich indessen durch die Auflöslichkeit ihrer Verbindungen mit Alkalien in Wasser, und durch das Verhalten dieser Auflösungen gegen Säuren.

16. Vanadinsäure, $\dddot{V}$.

Die Vanadinsäure bildet, nach Berzelius, wenn sie durch Erhitzung des vanadinsauren Ammoniaks beim

Zutritt der Luft erhalten worden ist, ein Pulver, das, nach dem Grade seiner Zertheilung, ziegelroth oder rostgelb ist, und durch Reiben stets eine um so hellere Rostfarbe erhält, je feiner es gerieben wird. Sie schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, wenn man dabei die Berührung mit reducirenden Körpern vermeidet. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer Masse, welche aus einem Aggregat von einzelnen Krystallen besteht. Bei dieser Krystallisation wird so viel Wärme frei, dafs die Masse, welche vorher schon zu glühen aufgehört hat, von Neuem in's Glühen geräth. Sie ist stark glänzend, hat eine rothe, in's Orange ziehende Farbe, und ist an dünnen Kanten gelb durchscheinend. Schmilzt man die Säure, ehe sie noch vollständig oxydirt ist, so dafs sie also noch Vanadinoxyd enthält, so krystallisirt sie nicht, wie eben erwähnt wurde, sondern im Erstarrungs-Augenblick entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält. Durch einen sehr geringen Gehalt von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und in's Violette sich ziehend.

Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig. Sie ist im Wasser sehr schwer auflöslich, daher auch die Auflösung geschmacklos ist; doch röthet die Säure feuchtes Lackmuspapier, auf welches sie gelegt wird. Als Pulver mit Wasser gemengt, schlämmt sie sich darin zu einer gelben Milch auf, welche sich, wie Thonwasser, nur sehr langsam klärt. Die so fein vertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz so wie das unter Wasser auf metallischem Eisen gebildete Eisenoxydhydrat. Die gebildete Flüssigkeit besitzt eine rein gelbe Farbe, ist geschmacklos, röthet Lackmuspapier, und hinterläfst nach dem Eintrocknen nicht ganz ein Tausendstel ihres Gewichts an Vanadinsäure.

Im reinen Alkohol ist die Vanadinsäure unauflöslich; im wasserhaltigen löst sie sich in einem geringen Grade auf. Auf nassem Wege wird sie leicht zu Oxyd reducirt, besonders wenn sie mit einer andern Säure verbunden ist. Selbst salpetrichte Säure oxydirt sich auf ihre Kosten, denn mischt man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure, so wird die Flüssigkeit bald blau. Aufserdem wird sie von sehr vielen Metallen zu Oxyd reducirt, ferner von schweflichter und phosphorichter Säure, von Oxalsäure, Citronensäure und Weinsteinsäure, von den Oxydsalzen mehrerer Metalle, von Zucker, Alkohol u. s. w.

Die Vanadinsäure hat mit der Molybdän- und Wolframsäure in der Hinsicht viele Aehnlichkeit, dafs sie gegen stärkere Säuren eine Base ist, dahingegen gegen Basen sich wie eine starke Säure verhält.

Die Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren sind roth oder citronengelb, bisweilen aber auch farblos. Sind die Säuren genau mit Vanadinsäure gesättigt, so trüben sich die Auflösungen beim Aufkochen oder beim Abdunsten und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche basische Salze sind. Der Luft lange ausgesetzt, werden diese Auflösungen oft nach und nach grün, was wohl der reducirenden Wirkung des Staubes in der Luft zugeschrieben werden mufs.

Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt die Vanadinsäure Chlor, daher die Auflösungen derselben in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche nach einiger Zeit grün werden, Gold und Platin auflösen. Das der Vanadinsäure entsprechende flüssige und flüchtige Chlorid, das eine hellgelbe Farbe hat, löst sich zwar in Wasser zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, aber nach einigen Tagen wird dieselbe, unter Entwickelung von Chlor, erst grün und dann blau.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren einen

grünen, flockigen Niederschlag hervor, der von Säuren nicht gelöst wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak färbt die Auflösungen der Vanadinsäure bierroth. War die Auflösung durch eine andere Säure sauer, oder setzt man zu der bierrothen Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen braunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welcher heller als der ist, der unter ähnlichen Umständen in Vanadinoxydsalzen hervorgebracht wird. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit gewöhnlich blau. In einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie in Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien, ist der braune Niederschlag auflöslich.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den Auflösungen der Vanadinsäure einen graubraunen Niederschlag, welcher ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel ist.

Galläpfelaufgufs giebt in den neutralen Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren nach einiger Zeit einen schwarzblauen Niederschlag.

Die Salze, welche die Vanadinsäure mit Basen bildet, sind fast alle im Wasser auflöslich; einige von ihnen sind jedoch sehr schwerlöslich, aber nicht vollkommen unlöslich, wie die Verbindungen der Vanadinsäure mit der Baryterde und dem Bleioxyd. Die Verbindungen der Vanadinsäure mit den Alkalien sind schwerlöslich, besonders wenn das Wasser alkalisch ist oder Salze aufgelöst enthält. Das vanadinsaure Ammoniak ist z. B. in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak unlöslich. — Die vanadinsauren Salze sind gröfstentheils im Alkohol nicht löslich.

Die vanadinsauren Salze können bei gleicher Base von verschiedener Farbe und in mehreren Sättigungsstufen erhalten werden. Die vanadinsauren Salze mit Säureüberschufs sind immer oranienroth, oder einige nur gelb,

was jedoch gewöhnlich von den Dimensionen der Krystalle abhängt, weil die gröfsern gewöhnlich immer roth sind. Unter den neutralen vanadinsauren Salzen indessen giebt es verschiedene, welche bisweilen farblos, bisweilen stark gelb sind. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und deshalb geben fast alle Basen mehr oder weniger rein gelbe neutrale Salze mit der Vanadinsäure. Allein verschiedene der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und alkalischen Erden, die Oxyde des Zinks, des Cadmiums, des Bleies, und in seiner Art auch das des Silbers, geben aufserdem auch farblose Salze, ohne dafs eine Verschiedenheit in der Neutralität der Salze eintritt. Gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das farblose über; bei einer gewissen Temperatur, die noch nicht die des kochenden Wassers erreicht, verliert es schnell seine Farbe und wird farblos, es mag aufgelöst sein, oder in einer Flüssigkeit liegen, in welcher man es erwärmt. Salze, welche farblos werden können, verlieren auch die Farbe ohne Erhitzung, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überläfst, besonders wenn ein Ueberschufs von Base zugegen ist, was bei den gelben Salzen der Alkalien nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obgleich dieser Ueberschufs nicht mit dem Salze verbunden wird, und eben sowohl aus kohlensaurem wie aus reinem Kali bestehen kann.

Die vanadinsauren Salze haben keinen eigenthümlichen Geschmack, welcher von der Säure herrührt. Wenn sie mit einer Säure vermischt werden, werden sie roth, aber diese Farbe verschwindet oft nach einiger Zeit.

Aehnlich wie die Molybdän- und Wolframsäure, bildet die Vanadinsäure Verbindungen mit dem Oxyde, die im Wasser löslich, und theils purpurfarben, theils grün und auch oraniengelb sind. Sie bilden sich theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trocknem oder nassem Wege.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Vanadinsäure folgendermaafsen: Für sich auf der Kohle schmilzt sie, und wird in der Berührungsfläche mit der Kohle reducirt, in welche dieser Theil eindringt und sich darin befestigt; der gröfste Theil bleibt aber auf der Kohle, hat nun Farbe und Glanz von Graphit, und ist Vanadinsuboxyd. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure in der äufsern Flamme mit gelber Farbe auf, welche in der innern schön grün wird, wie eine Perle, die durch Chrom grün gefärbt worden ist. Ist indessen die Perle sehr gefärbt, so erscheint sie, während sie noch heifs ist, bräunlich, und die schöne grüne Farbe kommt erst nach dem Erkalten zum Vorschein. Das beste Unterscheidungsmerkmal zwischen Vanadin und Chrom vor dem Löthrohre ist, dafs in der äufsern Flamme die grüne Perle des Vanadins in Gelb umgeändert, und bei einem kleineren Zusatze der Vanadinverbindung ganz farblos geblasen werden kann. — Mit Soda schmilzt die Vanadinsäure zusammen und zieht sich in die Kohle.

Das Vanadin hat in seinen Verbindungen die meiste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Urans, Molybdäns, Wolframs, und besonders mit denen des Chroms.

Mit Chrom ist das Vanadin in seinen Verbindungen am leichtesten zu verwechseln. Die Verbindungen beider färben Borax und Phosphorsalz vor dem Löthrohre auf *dieselbe* Weise grün; jedoch unterscheiden sich beide vor dem Löthrohre, wie so eben angeführt wurde. — Beide, Chrom und Vanadin, geben Säuren, welche roth sind, und geben Salze, die eine gelbe Farbe haben, und deren Auflösungen durch Zusatz einer Säure tief roth werden. Indessen behalten die Auflösungen der chromsauren alkalischen Salze beim Erhitzen ihre Farbe, die der vanadinsauren werden aber dadurch farblos. Die Chromsäure ist im Wasser leicht auflöslich, schmeckt scharf sauer; die Vanadinsäure ist im Wasser, wenn sie nicht

zugleich auch Vanadinoxyd enthält, in welchem Falle die Auflösung eine grüne Farbe hat, sehr schwer auflöslich, daher die Auflösung, obgleich sie eine gelbe Farbe hat, geschmacklos ist. Die Chromsäure verliert beim Glühen Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, was bei der Vanadinsäure nicht der Fall ist (S. 313.). — Das Oxyd des Chroms ist grün, in Alkali unauflöslich, oxydirt sich beim Glühen nicht, und ist im Wasser unauflöslich. Das Oxyd des Vanadins ist auch grün, wenn es Vanadinsäure enthält, aber dann löslich im Wasser und in Alkali, und oxydirt sich beim Glühen.

Mit Uran hat das Vanadin in der Hinsicht Aehnlichkeit, dafs ersteres ein grünes Oxydul und ein gelbes Oxyd hat, und dafs die Reactionen vor dem Löthrohre sich einander gleichen. Die Auflösungen des gelben Uranoxyds in Säuren, welche eine gelbe Farbe haben, werden indessen durch Ammoniak gelb gefällt; der entstandene Niederschlag verändert durch Erwärmen nicht seine Farbe, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht der Fall ist, deren Auflösung, mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, beim Erhitzen farblos wird, und, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff-Ammoniak, ein weifses Pulver von vanadinsaurem Ammoniak absetzt. Von einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak werden zwar die Uranoxydauflösungen nicht gefällt, wenn dasselbe in einem grofsen Ueberschusse hinzugesetzt wird, jedoch werden sie durch längeres Kochen niedergeschlagen, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht eintrifft. Mit Auflösungen von Kaliumeisencyanür geben die Uranoxydauflösungen einen rothbraunen, die der Vanadinsäure einen grünen Niederschlag.

Mit dem Molybdän hat das Vanadin Aehnlichkeit, weil beide Verbindungen geben können, deren Auflösungen blau sind. Indessen die blauen Auflösungen, welche das Molybdän bildet, verlieren, mit einer Auflösung von Kali gekocht, ihre blaue Farbe und werden farblos, wäh-

rend sich schwarzbraunes Molybdänoxyd absetzt; in den blauen Auflösungen des Vanadinoxyds hingegen fällen Alkalien einen grauweifsen Niederschlag, und beim Ueberschusse der Alkalien ist die überstehende Flüssigkeit braun.

Das Wolfram kann bisweilen auch blaue Auflösungen bilden, doch in anderer Hinsicht hat das Vanadin mit dem Wolfram nicht viel Aehnlichkeit, unterscheidet sich auch schon hinreichend von ihm durch das Löthrohr.

17. Chromsäure, $\dddot{Cr}$.

Die Chromsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein braunrothes Pulver, oder rothe, wollige, lockere Krystalle. Erhitzt man sie auf einem Platinblech, so zersetzt sie sich in Chromoxyd und in Sauerstoffgas, wobei, durch das Glühen des Chromoxyds, eine Feuererscheinung sich zeigt (S. 197.). Hat man die Säure durch Abdampfen aus ihrer Auflösung in Wasser erhalten, so zeigt beim Erhitzen derselben das entstehende Chromoxyd diese Feuererscheinung nicht. Die Säure löst sich in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die, wie concentrirte Schwefelsäure, Papier und andere organische Substanzen zerfrifst. Auch in Alkohol löst sie sich leicht auf, doch zersetzt sie sich in dieser Auflösung leicht. Durch heifse concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Sauerstoffgasentwickelung in Chromoxyd verwandelt, das sich in der Schwefelsäure auflöst. Verdünnte Schwefelsäure bringt diese Wirkung nicht hervor.

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im Wasser auflöslich sind. Die neutralen Verbindungen derselben mit den Alkalien sind gelb, die sauren roth; die wäfsrigen Auflösungen dieser Salze haben dieselbe Farbe. Setzt man zu den gelben Auflösungen der neutralen Salze irgend eine Säure, so färbt sich die Flüssigkeit roth, indem sich saures chromsaures Alkali bildet. Dies geschieht auch selbst im Anfange durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, doch zersetzt diese nach

einiger Zeit die Chromsäure. — Mit den meisten Erden und mehreren Metalloxyden bildet die Chromsäure Verbindungen, die in Wasser, und oft auch in verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie haben gewöhnlich eine gelbe oder rothe Farbe. Manche gelbe unlösliche chromsaure Verbindungen bekommen, wenn sie basisch werden, eine ähnliche rothe Farbe, wie die sauren chromsauren Salze. Dies ist der Fall bei dem Niederschlage des chromsauren Bleioxyds, dessen gelbe Farbe durch einen Zusatz von Ammoniak in eine rothe verwandelt wird. Mit Erden und Metalloxyden bildet die Chromsäure nicht saure Salze. — Da man sich oft der chromsauren Alkalien als Reagens für mehrere Basen bedient, so ist im Vorhergehenden das Verhalten dieser Basen gegen eine Auflösung von chromsaurem Kali angegeben worden.

In den chromsauren Salzen, deren Basen zu den schwachen gehören, wird durch's Glühen die Chromsäure unter Sauerstoffgasentwickelung in Chromoxyd verwandelt. — Auch die überschüssige Säure in den sauren alkalischen Salzen erleidet, aber erst durch sehr heftiges Glühen, dieselbe Veränderung; die neutralen alkalischen Salze werden aber dadurch nicht verändert.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird beim Erhitzen aus den chromsauren Salzen Sauerstoffgas entwickelt. Die Chromsäure verwandelt sich dabei in Chromoxyd oder in chromsaures Chromoxyd.

Die chromsauren Salze werden in ihren Auflösungen, wie die Auflösung der Chromsäure selbst, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und zwar geschieht diese Zersetzung in der Kälte und in einer verdünnten Auflösung sehr langsam, aber beim Erhitzen und in einer concentrirten Auflösung schneller; doch dauert es sehr lange, bis die Zersetzung vollendet ist. Zuerst wird, wenn das alkalische Salz neutral ist, durch die Chlorwasserstoffsäure die Auflösung roth, wie durch andere Säuren, gefärbt. Es entweicht durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure

Chlor,

Chlor, und es bildet sich Chromoxyd, das in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt und der Flüssigkeit eine grüne Farbe ertheilt. Die Zersetzung ist erst dann vollständig geschehen, wenn die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, und diese verhält sich dann gegen Reagentien wie eine Auflösung von Chromoxyd (S. 197.). Enthielt das chromsaure Salz Schwefelsäure, so kann erst nach Zersetzung der Chromsäure durch Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart der Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes entdeckt werden. — Setzt man zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung des chromsauren Salzes Alkohol (oder andere organische Substanzen), so wird die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd beschleunigt; es entwickelt sich dann statt des Chlors Chloräther.

Wenn man auflösliche oder unauflösliche chromsaure Salze in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst, und dann das Ganze erhitzt, so kann das sich entwickelnde Chlorgas an seiner eigenthümlichen Farbe erkannt werden.

Setzt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes, zu welcher eine Säure, z. B. Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure (aber keine Chlorwasserstoffsäure) gesetzt worden ist, oder zu der Auflösung der Chromsäure selbst, einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, so verändert sich die Farbe der Flüssigkeit, und sie wird endlich grün, indem sich die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, welches in der angewandten Säure aufgelöst bleibt. Nach einer Weile fängt Schwefel an sich auszuscheiden, wodurch die Flüssigkeit milchicht gefärbt wird. Wenn man das Ganze etwas erwärmt, so geschieht die Zersetzung der Chromsäure in Chromoxyd, unter Abscheidung von Schwefel, schneller. Es versteht sich, dafs hierbei kein Metalloxyd zugegen

sein mufs, das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt werden kann. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich dann wie eine Auflösung von Chromoxyd.

Setzt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes eine Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, und fügt dann ein schweflichtsaures Salz hinzu, so wird aus diesem, wenn eine gehörige Menge von dem chromsauren Salz vorhanden ist, keine schweflichte Säure entwikkelt, sondern die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt, welches die Flüssigkeit grün färbt. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht durch schweflichte Säure schneller, als durch Chlorwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoffgas.

Eine Stange metallischen Zinks bewirkt in der Auflösung eines neutralen und selbst auch eines sauren chromsauren Salzes keine Veränderung. Wird aber zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so wird durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd die Flüssigkeit grün gefärbt.

Wenn man die chromsauren Salze, sie mögen auflöslich oder unlöslich sein, mit Chlornatrium zusammenreibt und in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann erhitzt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Raum der Glasröhre anfüllt, und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche aus einer Verbindung von Chromsäure und Chromchlorid besteht. Wendet man statt der Chlorverbindung eine Bromverbindung an, so entwickelt sich ein Gas, das fast dieselbe Farbe hat, und sich ebenfalls zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche indessen aus reinem Brom besteht.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Chromsäure in den chromsauren Verbindungen wie Chromoxyd (S. 200.).

Die Chromsäure zeigt so viel besondere Eigenschaften, dafs sie mit keiner andern Substanz verwechselt werden kann. Durch die leichte Reduction zu Chromoxyd kann die Chromsäure besonders bald erkannt werden, da sich das Chromoxyd in den Auflösungen leicht entdecken läfst (S. 197.).

Die meisten **organischen Substanzen** reduciren *die* Chromsäure zu Chromoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure. Besonders schnell geschieht diese Reduction in den Auflösungen der chromsauren Salze durch nicht flüchtige organische Säuren, wie durch Weinsteinsäure und Citronensäure, vorzüglich, wenn man sie damit erwärmt, wobei dann das Kohlensäuregas unter Brausen entweicht. Auf gleiche Weise wirkt auch die Oxalsäure. Einige sehr flüchtige organische Säuren, wie Essigsäure, reduciren die Chromsäure in den Auflösungen der chromsauren Salze nicht. Andere nicht saure organische Substanzen, wie Zucker, Alkohol u. s. w., bewirken in den Auflösungen chromsaurer Salze nur äufserst langsam eine theilweise Reduction der Chromsäure. Etwas schneller erfolgt sie dadurch in den Auflösungen der sauren chromsauren Salze; eine Entwickelung von Kohlensäuregas ist dann natürlich nicht zu bemerken. Setzt man aber einige Tropfen von verdünnter Schwefelsäure hinzu, so erfolgt die Reduction, besonders beim Erwärmen, äufserst rasch, und das Kohlensäuregas entweicht dabei unter Brausen. — In den Auflösungen der chromsauren Salze, in denen die Säure durch nicht flüchtige organische Substanzen zu Chromoxyd reducirt worden ist, kann die Gegenwart des Chromoxyds durch Alkalien nicht erkannt werden (S. 201.).

---

18. Säuren des Mangans.

a. Uebermangansäure, $\overset{\cdots}{\mathrm{Mn}}$.

Die Uebermangansäure, welche man nach Mitscherlich, der sie zuerst als eine eigenthümliche Säure erkannt hat, auf die Weise bereitet, dafs man übermangansaure Baryterde in Wasser auflöst, und zu der Auflösung so viel Schwefelsäure hinzufügt, bis die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist, bildet eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit, welche eine aufserordentlich stark färbende Kraft hat, so dafs schon sehr kleine Mengen eine grofse Menge Flüssigkeit intensiv purpurroth färben können. Man kann die Säure nicht concentriren, da sie sich, wenn gleich sehr langsam schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, sehr schnell bei einer Temperatur von 30 bis 40° zersetzt, indem Sauerstoff gasförmig entweicht und sich Mangansuperoxyd absetzt. Sie ist, wie sich hieraus schon von selbst versteht, nicht flüchtig. Die Uebermangansäure übertrifft, nach Mitscherlich, noch das oxydirte Wasser in der Leichtigkeit, womit sie Sauerstoffgas abgiebt. — Von weit gröfserer Beständigkeit erhält man, nach Hünefeld, die Uebermangansäure, wenn man grüne mangansaure Baryterde, nachdem sie mit warmem Wasser gewaschen worden ist, mit so viel Phosphorsäure übergiefst, als zur Sättigung der Baryterde erfordert wird. Man kann das Ganze erhitzen, wodurch die phosphorsaure Baryterde sich besser ausscheidet. Man giefst die aufgelöste Uebermangansäure von der phosphorsauren Baryterde ab, und kann sie bis zur Trocknifs abdampfen, so wie auch wiederum auflösen, ohne dafs sie sich zersetzt. Durch neues Abdampfen kann man die Säure als eine krystallinische rothbraune Masse erhalten.

Die Uebermangansäure bildet mit allen Basen Salze, welche im Wasser auflöslich sind. Im festen Zustande ist ihre Farbe beinahe schwarz oder sehr dunkelroth-

braun. Auf glühenden Kohlen und mit andern leicht oxydirbaren Körpern können sie detoniren, wie salpetersaure und chlorsaure Salze. Für sich erhitzt, verwandeln sich die reinen alkalischen übermangansauren Salze in mangansaure Salze und in Mangansuperoxydalkali. Die Auflösungen dieser Salze sind intensiv purpurroth gefärbt, und haben meistentheils, wie die Säure, eine stark färbende Kraft. Es giebt kein ganz unlösliches übermangansaures Salz. Am schwerlöslichsten ist das übermangansaure Silberoxyd; auch das übermangansaure Kali, das hinsichtlich seiner Eigenschaften von allen übermangansauren Salzen das bekannteste ist, ist schwerlöslich. Die Verbindungen der Uebermangansäure mit dem Natron, der Kalkerde, Strontianerde, Talkerde, dem Zinkoxyd und Kupferoxyd zerfliefsen an der Luft. Mit Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul kann die Uebermangansäure nicht verbunden werden, weil diese Basen durch die Säure, indem sie ihnen Sauerstoff abtritt, höher oxydirt werden.

Die übermangansauren Salze zersetzen sich in ihren Auflösungen im Wasser leicht. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali in einer Auflösung von reinem Kali kann nur unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft werden, wenn es sich nicht in Mangansuperoxydhydrat und in Sauerstoffgas zersetzen soll. Eine sehr verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali in einer Auflösung von Kali zersetzt sich schon bei der Kälte allmählig, bei Erhitzung schneller in mangansaures Kali, welches grün ist, indem Sauerstoffgas frei wird. Geschieht die Zerlegung allmählig, so nimmt die Menge des grünen mangansauren Kali's nach und nach in dem Maafse zu, wie die des rothen übermangansauren Kali's abnimmt, und bei diesem Uebergange bemerkt man eine Reihe von Farbenveränderungen, welche durch die Mischungen von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen entstehen. Setzt man eine Säure zur grünen Auflösung, so wird sie wiederum roth, indem sich, wie weiter

unten wird gezeigt werden, Uebermangansäure bildet, und sich ein braunes Pulver ausscheidet. Ammoniak und kohlensaure Alkalien können in den rothen Auflösungen des übermangansauren Kali's nicht die grüne des mangansauren Kali's hervorbringen; sie entwickeln Stickstoffgas und fällen Mangansuperoxydhydrat.

Werden die übermangansauren Salze im trocknen Zustande oder in Auflösungen mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so zersetzen sie sich, wie die Uebermangansäure selbst, in Sauerstoff, welcher gasförmig entweicht, und in Mangansuperoxydhydrat, welches als braunes Pulver sich absondert. Durch Chlorwasserstoffsäure wird aus allen übermangansauren Salzen, und aus der Uebermangansäure selbst schon in der Kälte viel Chlorgas entwickelt; bei Erhitzung löst sich auch das abgeschiedene Manganoxyd unter Chlorgasentwickelung auf. Die Auflösung ist ungefärbt; sie enthält Manganchlorür und die Base des zersetzten übermangansauren Salzes als Chlormetall.

Eine Auflösung von schweflichter Säure oder ein schweflichtsaures Salz bei Zusatz einer Säure zersetzt die Auflösungen der übermangansauren Salze sehr leicht; sie entfärbt dieselben, indem sich schwefelsaures und unterschwefelsaures Manganoxydul bildet (S. 211.). — Phosphorichte Säure und andere reducirende Säuren zersetzen die Auflösungen der übermangansauren Salze ebenfalls sehr schnell.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, entfärbt die Auflösungen der übermangansauren Salze sogleich; es bildet sich fleischfarbenes Schwefelmangan, und zugleich setzt sich so viel Schwefel ab, daſs der Niederschlag nur weiſs erscheint.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Uebermaaſse zu den Auflösungen der übermangansauren Salze gesetzt, fällt aus ihnen fleischfarbenes Schwefelmangan.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die übermangansauren Salze wie Manganoxydul (S. 66.).

Die intensiv purpurrothe Farbe der übermangansauren Salze und ihrer Auflösungen, die leichte Zersetzbarkeit derselben in Sauerstoffgas und in Mangansuperoxydhydrat, so wie die starke Chlorgasentwickelung bei Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, und das Verhalten vor dem Löthrohre, zeichnen dieselben so aus, dafs *sie* nicht mit andern Verbindungen verwechselt werden können.

Durch fast alle organische Substanzen wird die Uebermangansäure leicht zersetzt und zu Manganoxyd, und bei Erwärmung zu Manganoxydul, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, reducirt. Die verschiedenen vegetabilischen und animalischen Pigmente werden augenblicklich davon gebleicht. Dasselbe geschieht auch schon durch die Auflösungen der übermangansauren Salze, doch im geringeren Grade; sehr schnell hingegen bei dem Zusatze einer Säure. Schon das Filtrirpapier bewirkt eine Reduction der Uebermangansäure und der Auflösungen der Salze derselben, weshalb dieselben durch Filtration durch Papier zum Theil zersetzt werden.

---

b. Mangansäure, $\dddot{\mathrm{Mn}}$.

Die Mangansäure ist noch nicht in ihrem reinen Zustande, sondern nur in Verbindung mit Basen dargestellt worden. Man erhält sie, wenn man starke Basen, z. B. *Kali*, oder die Verbindungen derselben mit Salpetersäure, mit Mangansuperoxyd glüht. Im ersten Falle bildet sich ein mangansaures Salz, sowohl beim Zutritt der Luft, in welchem Falle das Superoxyd Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich in Mangansäure verwandelt, als auch nach Mitscherlich beim Ausschlufs der Luft, indem sich dann das Mangansuperoxyd in Mangansäure und in

Manganoxyd zersetzt. Durch Auflösung der Masse erhält man eine intensiv grün gefärbte Auflösung von mangansaurem Kali, gemengt mit reinem und kohlensaurem Kali; ungelöst bleibt ein braunes Pulver zurück, welches aus Manganoxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat besteht.

Die mangansauren Salze haben in ihrem festen Zustande eine so intensiv grüne Farbe, daſs sie oft schwarz erscheinen. Sie detoniren auf glühenden Kohlen, und mit andern leicht oxydirbaren Körpern. Auch ihre Auflösungen im Wasser sind intensiv grün gefärbt. In diesen wird die Mangansäure leichter noch als die Uebermangansäure zersetzt. Alle Säuren, auch die schwachen, färben die grünen Auflösungen der mangansauren Salze sogleich intensiv roth, indem sie die Mangansäure in Uebermangansäure verwandeln, während ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat sich ausscheidet. Die entstandene Uebermangansäure wird dann ferner sowohl bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, als auch, und zwar schneller, bei geringer Erhitzung auf die Weise zersetzt, wie es oben, S. 324., angegeben ist.

Selbst bloſses Wasser zersetzt die Auflösung von mangansaurem Kali wie eine Säure auf die angeführte Art in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat. Nur eine Auflösung von reinem Kali löst mangansaures Kali unzersetzt auf. Die Auflösung muſs unter der Luftpumpe abgedampft werden; man erhält dann Krystalle von unzersetztem mangansauren Kali, gemengt mit Kalihydrat. Setzt man eine solche Auflösung der Luft aus, so sättigt die Kohlensäure derselben das überschüssige Kali, und bewirkt darauf die Zersetzung der Mangansäure in Uebermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat.

Chlorwasserstoffsäure färbt in den ersten Augenblicken die grüne Auflösung eines mangansauren Salzes roth, wie andere Säuren, doch bald darauf verändert sich die rothe Farbe unter starker Chlorgasentwickelung in eine dunkelbraune Auflösung von Manganoxyd in Chlor-

Digitized by Google

wasserstoffsäure, welche, wenn sie erhitzt wird, unter Chlorentwickelung sich in eine farblose Auflösung von Manganchlorür verwandelt (S. 67.).

Schweflichte Säure und andere reducirende Säuren, Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, verhalten sich gegen mangansaure wie gegen übermangansaure Salze.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die mangansauren Salze wie Manganoxydul (S. 66.). Die grüne Farbe, welche Soda erhält, wenn sie mit manganhaltigen Substanzen auf Platinblech geschmolzen wird, rührt von entstandenem mangansauren Natron her.

Die Umänderung der grünen Farbe der mangansauren Salze und deren Auflösungen durch verdünnte Säuren in rothe Uebermangansäure, so wie die starke Chlorgasentwickelung bei Behandlung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, zeichnen jene Salze so aus, dafs sie nicht mit andern verwechselt werden können.

Die Mangansäure in den mangansauren Salzen wird durch fast alle organische Substanzen zersetzt. Organische Säuren färben zwar die grünen Auflösungen der mangansauren Salze wie andere Säuren roth und bilden Uebermangansäure, doch reduciren sie diese bald unter Kohlensäuregasentwickelung zu Manganoxyd, und durch Erwärmung in Manganoxydul. Nicht saure organische Substanzen, wie Zucker, Alkohol u. s. w., zerstören sehr bald die grüne Farbe der Auflösungen der mangansauren Salze; ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beschleunigt dann sehr die Reduction der Mangansäure, unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

19. Osmiumsäure (Osmiumbioxyd), $\ddot{\ddot{O}}s$.

Die Osmiumsäure bildet in ihrem reinen wasserfreien Zustande, wenn sie durch Oxydation des Osmiums erhal-

ten worden ist, eine weifse, krystallinische Masse. Durch die Wärme der Hand wird sie weich; bei etwas erhöhter Temperatur schmilzt sie; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich, und bildet weifse Tropfen und Krystallnadeln an dem kälteren Theile des Glases, in welchem der Versuch geschieht. Auf glühenden Kohlen wird sie unter Detonation reducirt. Selbst in der Kälte hat die Osmiumsäure einen sehr starken stechenden, höchst unangenehmen Geruch; der Dampf derselben greift nicht nur die Nase, sondern auch die Augen an. In Wasser löst sich die Osmiumsäure nur langsam auf; erhitzt man sie damit, so schmilzt sie unter dem Wasser zu Kügelchen, wie Phosphor, wenn dieser unter Wasser geschmolzen wird. Die wäfsrige Auflösung riecht, selbst in der Kälte, stark, und eben so wie die trockne Osmiumsäure. Sie ist farblos, und röthet fast gar nicht, oder doch nur sehr schwach, das Lackmuspapier.

Wird die wäfsrige Auflösung der Osmiumsäure mit Auflösungen von reinen Alkalien vermischt, so erhält sie eine gelbe Farbe, und der Geruch der Osmiumsäure verschwindet. Die gelbe oder braune Farbe scheint den meisten osmiumsauren Salzen eigenthümlich zu sein. Hat man die Säure in einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak aufgelöst, so wird die Flüssigkeit nach längerer Zeit, besonders wenn sie erwärmt wird, dunkler, und endlich schwarz und undurchsichtig. Es entwickelt sich hierbei allmählig Stickstoffgas, und die Osmiumsäure wird zu Osmiumsesquioxydul (S. 166.) reducirt, von dem ein Theil sich in Gestalt eines durchsichtigen, gelbbraunen Niederschlages an die Wände des Gefäfses absetzt.

Wenn man zu den Auflösungen der osmiumsauren Alkalien Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure setzt, so wird die Osmiumsäure frei, und läfst sich dann an ihrem charakteristischen Geruch, besonders beim Erwärmen, erkennen. Durch Destillation kann dann eine Auflösung der Osmiumsäure in Wasser erhalten werden.

Die freie Osmiumsäure scheint mit den neutralen

Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde keine Fällungen zu geben, wohl aber wenn die freie Säure gesättigt wird. In Auflösungen von neutralem essigsauren und salpetersauren Bleioxyd entsteht durch freie Osmiumsäure keine Fällung; setzt man aber noch etwas Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich ein dunkelbrauner Niederschlag. In einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht auch durch freie Osmiumsäure sogleich ein brauner Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt die Osmiumsäure, und bewirkt in den Auflösungen derselben einen dunkelschwarzen Niederschlag.

Zinnchlorür bringt in der Auflösung der Osmiumsäure eine braune Fällung hervor, die durch Chlorwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Die meisten Metalle, auch Quecksilber, reduciren metallisches Osmium aus einer Auflösung der Osmiumsäure, wenn eine andere Säure hinzugesetzt worden ist.

Legt man in die Auflösung der Osmiumsäure ein schweflichtsaures Salz, so färbt sich die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur eine kleine Menge von Osmiumsäure enthält, tief blauviolett, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmium ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farblos, während der schwarze Niederschlag sich vermehrt. Wenn die blaue Flüssigkeit auch mit sehr vielem Wasser verdünnt wird, so erscheint sie dennoch blau, oder vielmehr violett. In einer sehr verdünnten Auflösung erhält sich die violette Farbe weit länger, als in einer concentrirten.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in den Auflösungen der Osmiumsäure einen braunschwarzen Niederschlag, der aber suspendirt bleibt, und sich nur dann leicht absetzt, wenn Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere freie Säure hinzugefügt wird.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in der

Auflösung der Osmiumsäure einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Die Osmiumsäure ist durch den charakteristischen unangenehmen Geruch, den sie im freien Zustande hat, so ausgezeichnet, dafs sie nicht mit andern Substanzen verwechselt werden kann.

Sehr viele organische Substanzen reduciren die Osmiumsäure aus ihrer Auflösung in Wasser. Setzt man Alkohol zu der Auflösung der Osmiumsäure, so erleidet sie anfangs keine Veränderung. Erst nach längerer Zeit bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag von metallischem Osmium. Wird die alkoholische Flüssigkeit mit sehr vielem Wasser verdünnt, so wird kein Osmium daraus reducirt. Essigsäure verändert ebenfalls die Auflösung der Osmiumsäure im Anfange nicht; nach längerer Zeit aber bewirkt sie eine violette Färbung derselben. Einige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, scheinen auch nach längerer Zeit in der Auflösung der Osmiumsäure keine Veränderung hervor zu bringen, dahingegen sehr leicht Fett.

20. Säuren des Arseniks.

a. Arseniksäure, $\overset{:\cdot:}{As}$.

Die Arseniksäure bildet in ihrem reinen Zustande eine undurchsichtige milchweifse Masse. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliefst endlich, doch erst nach langer Zeit. Im wasserfreien Zustande wird die Arseniksäure zwar vollständig, doch ziemlich langsam vom Wasser aufgelöst; lange Zeit bleibt ein grofser Theil derselben als weifses Pulver ungelöst. Wenn sie aber Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat, so löst sie sich leicht darin auf. Die Auflösung röthet sehr stark das Lackmuspapier. Die wasserfreie Arseniksäure schmilzt bei schwa-

cher Glühhitze zu einer weißsen Masse, die beim Auflösen in wenigem Wasser arsenichte Säure zurückläfst; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich die Arseniksäure gänzlich, aber nicht unzersetzt, sondern als arsenichte Säure und Sauerstoffgas.

Die Salze der Arseniksäure haben, hinsichtlich ihrer Krystallform, Auflöslichkeit in Wasser und vieler anderer Eigenschaften, sehr viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden phosphorsauren Salzen. Die Arseniksäure bildet, wie die Phosphorsäure, nur mit den Alkalien Salze, welche sowohl im sauren, als auch im neutralen Zustande sich in Wasser auflösen. Die neutralen Verbindungen der Arseniksäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, und werden nur durch einen Ueberschufs von Arseniksäure, oder durch andere freie Säuren aufgelöst. In den Auflösungen der neutralen arseniksauren Verbindungen wird daher durch die neutralen Auflösungen aller Salze der Erden und der eigentlichen Metalloxyde ein Niederschlag bewirkt. Diese Niederschläge lösen sich in freien Säuren auf, und werden wieder aus dieser Auflösung durch Sättigung der Säure vermittelst eines Alkali's als arseniksaure Salze gefällt. Durch einen Ueberschufs des Alkali's, besonders von Kali, wird indessen dem Salze oft Arseniksäure entzogen, und das Oxyd erscheint dann mit der ihm eigenthümlichen Farbe; es ist aber hier, wie bei den entsprechenden phosphorsauren Salzen, nicht möglich, dem Niederschlage auf diese Weise alle Arseniksäure zu entziehen. Wenn die Basen des gefällten arseniksauren Salzes sich in einem Ueberschusse des Alkali's auflösen, so löst sich auch das arseniksaure Salz selbst darin auf.

Aufser den Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, und den andern neutralen Salzen der Erden, bewirken auch noch Barytwasser und Kalkwasser in den Auflösungen der neutralen arseniksauren Alkalien einen Niederschlag von arseniksaurer Baryterde

bindung von Schwefelwasserstoffgas, ein hellgelber Niederschlag von Arseniksulfid, der sich jedoch in verdünnten Auflösungen erst nach einiger Zeit, und nur beim Erhitzen schneller, bildet. Auf diese Weise fällt das Arseniksulfid leichter als aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas. — Das Arseniksulfid schmilzt, aber schwerer als Schwefel, und sublimirt unverändert zu einem nicht krystallinischen Sublimate.

Die Arseniksäure kann durch den Niederschlag, der in den sauren Auflösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird, von andern Säuren leicht unterschieden werden, welche mit Erden und Metalloxyden, wie sie, in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, namentlich von der Phosphorsäure. Die Gegenwart der Arseniksäure kann man um so weniger übersehen, da sich diese, wie weiter unten wird gezeigt werden, auch in ihren Verbindungen sehr ausgezeichnet vor dem Löthrohre verhält.

Wenn die Arseniksäure an Erden, oder an solche Metalloxyde gebunden ist, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällen lassen, wie Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Chromoxyd u. s. w., so löst man die Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und läfst durch die verdünnte Auflösung so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen, bis sie damit gesättigt ist. Nach längerer Zeit entsteht ein Niederschlag, den man an seiner Farbe und seiner Auflöslichkeit in Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht als Schwefelarsenik erkennt, wodurch dann die Gegenwart der Arseniksäure erwiesen ist. Durch die Auflöslichkeit des Schwefelarseniks in Ammoniak kann man es von einem Niederschlage von bloſsem Schwefel unterscheiden.

Wenn die Arseniksäure an Metalloxyde gebunden ist, die zwar aus einer sauren Auflösung durch Schwefel-

was-

wasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle sich aber in Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht auflösen lassen, so löst man die Verbindung in einer Säure auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, wenn auch durch das Ammoniak eine Fällung entstanden ist. Das gebildete Arseniksulfid wird aufgelöst, während die Basen, mit denen die Arseniksäure verbunden war, als Schwefelmetalle ungelöst bleiben und abfiltrirt werden. Aus der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Arseniksulfid durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und trennt es noch durch Behandlung mit Ammoniak vom Schwefel, der zugleich mit demselben gefällt wird.

Wenn die Arseniksäure mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, und deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. mit Zinnoxyd, Antimonoxyd u. s. w., so findet man die Gegenwart der Arseniksäure auf die weiter unten angeführte Weise vermittelst des Löthrohrs.

Von solchen Metalloxyden, die in einer Auflösung von Kali ganz unauflöslich sind, kann man bei qualitativen Untersuchungen die Arseniksäure oft auf ähnliche Weise trennen, wie es bei der Phosphorsäure, S. 265., angeführt ist. Es ist zwar nicht möglich, wie auch bei den analogen phosphorsauren Verbindungen, durch Behandlung mit Kalilösung das Metalloxyd ganz von der Säure zu trennen, doch wird es dadurch wenigstens gröfstentheils abgeschieden; die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und übersättigt sie darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. An der Fällung des Arsenikssulfids erkennt man dann die Gegenwart der Arseniksäure in der Verbindung.

Durch das L ö t h r o h r kann die Arseniksäure in ihren Verbindungen weit leichter als durch Untersuchun-

gen auf nassem Wege entdeckt werden, selbst we nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Behand arseniksaure Verbindungen auf Kohle mit der inner rohrflamme, so entwickelt sich der bekannte kno artige Arsenikgeruch, wodurch die geringste Me Arsenik in arseniksauren Verbindungen erkannt kann. Man mufs nie unterlassen, die auf Arsen zu untersuchende Verbindung erst mit Soda zu m ehe man sie mit der innern Flamme des Löthroh handelt, da man bei sehr kleinen Mengen von Ar säure nur auf diese Weise die Gegenwart derselbe den kann.

Die arseniksauren Salze sind feuerbeständig, die in ihnen enthaltene Base feuerbeständig ist. viele von ihnen, besonders saure arseniksaure V dungen, sind schmelzbar. Mehrere saure arseni Verbindungen verlieren durch starkes Erhitzen eine der Arseniksäure, der dann zersetzt wird und al nichte Säure und Sauerstoffgas entweicht. Wen Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen von starkem Glase angestellt wird, so setzt si arsenichte Säure an den kälteren Theil der Röh Hat man die Verbindungen der Arseniksäure mit lenpulver gemengt, so wird die Arseniksäure in zersetzt. Enthalten sie einen Ueberschufs von Ar säure, oder wird die damit verbundene Base nicht Kohle zu Metall reducirt, so erhält man durch Gl mit Kohle metallisches Arsenik, das sich an den käl Theil der Glasröhre absetzt, wenn der Versuch in an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre angestellt Andere Verbindungen geben auf diese Weise kein m lisches Arsenik, sondern verwandeln sich in ein flüchtiges Arsenikmetall. — Werden die arseniksa Verbindungen mit Kohlenpulver und Borsäure gem so geben sie einen Spiegel von metallischem Ars

man sie in einer an einem Ende zugeschmolzenen öhre erhitzt.

Die arseniksauren Verbindungen lassen sich durch erhalten vor dem Löthrohre, und in Auflösungen das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und ge-Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht von allen Sub-en unterscheiden, von denen im Vorhergehenden ge-t worden ist. Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen efelwasserstoffgas hat die Arseniksäure einige Aehn-it mit dem Zinnoxyd, von welchem sie sich aber das Verhalten ihrer Verbindungen vor dem Löth-sehr unterscheidet. — Wie sich die Verbindungen rseniksäure von denen der arsenichten Säure un-eiden, wird weiter unten gezeigt werden.

Wenn in kleinen Mengen von Arseniksäure oder arseniksauren Salzen, die mit grofsen Mengen von nischen Substanzen gemengt sind, die Gegen-des Arseniks erkannt werden soll, so befolgt man Gang der Untersuchung, der dem ähnlich ist, der Auffindung kleiner Mengen arsenichter Säure in gro-Mengen von organischen Substanzen eingeschlagen rden mufs. Hiervon aber wird weiter unten die Rede n.

---

b. Arsenichte Säure, $\dddot{A}s$.

Die im Handel vorkommende arsenichte Säure bil-t entweder ein weifses Pulver, oder eine weifse, glas-ige, spröde Masse mit muschligem Bruche; sie kann chsichtig sein, wird aber durch längeres Liegen un-rchsichtig und porcellanartig, ohne dafs sie dabei Feuch-keit aus der Luft aufnimmt. Durch Krystallisation er-ilt man die arsenichte Säure aus ihrer Auflösung in Wasser oder in Säuren als reguläre Octaëder; durch Sub-

Digitized by Google

limation bekommt man sie ebenfalls oft unter dieser Gestalt.

Die arsenichte Säure verflüchtigt sich, wenn sie erhitzt wird, als ein weifser Rauch, der nicht nach Knoblauch riecht, wenn die Säure beim Erhitzen mit keinen Substanzen in Berührung kommt, welche sie reduciren können. Ist dies aber der Fall, so verbreitet sich beim Erhitzen der bekannte knoblauchartige Geruch, welchen nur die Dämpfe des metallischen Arseniks entwickeln. Erhitzt man daher arsenichte Säure auf Glas, oder auf Platinblech, so verflüchtigt sie sich, ohne nach Knoblauch zu riechen, wenn sie rein und mit keinen organischen Substanzen gemengt ist; erhitzt man sie aber auf glühenden Kohlen, oder auf einem Eisenblech, so zeigt sich der erwähnte knoblauchartige Arsenikgeruch. Wenn die arsenichte Säure in gröfseren Mengen in verschlossenen Gefäfsen einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so schmilzt sie zu einem durchsichtigen Glase, was beim Zutritt der Luft nicht der Fall ist.

Die arsenichte Säure ist in Wasser schwer auflöslich; in kochendem Wasser löst sie sich leichter auf, als im kalten. Beim Erkalten der gesättigten heifsen Auflösung scheidet sich wasserfreie arsenichte Säure in Octaëdern ab. Die concentrirte Auflösung der arsenichten Säure in kaltem Wasser kann ziemlich weit abgedampft werden, ehe sich aus der Auflösung arsenichte Säure abscheidet. Die Auflösung röthet das blaue Lackmuspapier nur sehr schwach.

Die arsenichte Säure wird von vielen Säuren leichter, von andern schwerer als vom Wasser aufgelöst. Sie wird dadurch nicht verändert, und krystallisirt aus einer warmen sauren Auflösung beim Erkalten eben so in Octaëdern heraus, wie aus einer warmen wäfsrigen Auflösung. Am löslichsten ist die arsenichte Säure in Chlorwasserstoffsäure, von welcher besonders durch's Erhitzen eine bedeutende Menge aufgenommen wird. Hat

man glasartige Säure in Chlorwasserstoffsäure durch's Erhitzen aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr grofser Theil heraus, und hierbei findet eine Lichterscheinung statt. Verdünnte Schwefelsäure löst beim Erhitzen bedeutend weniger als Chlorwasserstoffsäure von der arsenichten Säure auf. Salpetersäure löst nur sehr geringe Mengen von arsenichter Säure auf, ohne sie, selbst durch's Erhitzen, merklich in Arseniksäure zu verwandeln, was erst durch Königswasser geschieht. Essigsäure löst nur geringe Spuren von arsenichter Säure auf; weniger als Wasser von derselben aufzunehmen vermag.

Auflösungen von Alkalien lösen die arsenichte Säure weit leichter als Wasser auf; auch von kohlensauren Alkalien wird sie aufgelöst. Man bemerkt jedoch, wenn man gepulverte arsenichte Säure in der Kälte mit der Auflösung eines kohlensauren Alkali's übergiefst, kein Brausen von entweichendem Kohlensäuregase; beim Erhitzen entweicht die Kohlensäure unter Brausen, das aber nicht sehr stark ist.

Die arsenichte Säure scheint nur mit den Alkalien Verbindungen zu bilden, die im Wasser löslich sind. Die Verbindungen derselben mit Erden und eigentlichen Metalloxyden scheinen unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich zu sein; es sind diese jedoch noch nicht gehörig untersucht.

Die Auflösung der arsenichten Säure im Wasser giebt keine Niederschläge mit Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium. Sättigt man aber die freie Säure durch Ammoniak, so bewirkt sie in einer Auflösung von Chlorcalcium sogleich einen starken weifsen Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde; in einer Auflösung von Chlorbaryum entsteht durch die mit Ammoniak gesättigte Auflösung von arsenichter Säure sogleich kein Niederschlag von arsenichtsaurer Baryterde, sondern erst nach längerer Zeit. Dasselbe geschieht in einer Auflösung von Chlorstrontium, doch erfolgt dann

der Niederschlag der arsenichtsauren Strontianerde bei kleinen Quantitäten erst nach mehreren Tagen, und ist noch unbedeutender, als der in einer Auflösung von Chlorbaryum bewirkte Niederschlag.

Barytwasser wird nur unbedeutend getrübt, wenn man es im Ueberschusse zu einer wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure setzt; wenn hingegen Kalkwasser im Ueberschusse zu einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser gesetzt wird, so bringt es einen bedeutenden Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde hervor, der in überschüssiger arsenichter Säure löslich ist. Der Niederschlag der arsenichtsauren Kalkerde ist auch in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak und von andern ammoniakalischen Salzen leicht auflöslich; freies Ammoniak hindert die Auflöslichkeit der arsenichtsauren Kalkerde in derselben nicht. In einer Auflösung von Chlornatrium ist die gefällte arsenichtsaure Kalkerde aufserordentlich schwer auflöslich; noch schwerer löst sie sich in einer Auflösung von salpetersaurem Kali auf, doch ist sie nicht ganz unlöslich darin.

Auflösungen von Bleioxydsalzen sind zur Fällung der arsenichten Säure nicht so empfindlich, wie zur Fällung der Arseniksäure, wenn auch beide Auflösungen mit Alkali gesättigt worden sind. In einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung der arsenichten Säure giebt eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nur dann einen Niederschlag von arsenichtsaurem Bleioxyd, wenn sie nicht zu verdünnt ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in einer wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure fast gar keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblichweifse Opalisirung hervor. Sättigt man aber die freie Säure durch eine höchst geringe Menge von Ammoniak, so entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch arsenichtsaurem Silberoxyd, der sowohl in verdünnter Salpetersäure, als auch in Ammoniak auflöslich ist. Auch in

einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak ist er nicht unlöslich; wenn daher eine nur geringe Menge des gelben Niederschlags in viel Salpetersäure aufgelöst worden ist, so erscheint er durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak oft nicht wieder. — Dieser gelbe Niederschlag ähnelt sehr dem, der in Auflösungen phosphorsaurer Salze durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht; er ist jedoch von nicht so blasser gelber Farbe, und in Essigsäure leichter auflöslich, als das basisch phosphorsaure Silberoxyd.

Eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd bringt in einer wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure fast keine Trübung hervor. Wird indessen die freie Säure durch eine geringe Menge von einer Auflösung von reinem Kali oder von Ammoniak gesättigt, so entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenichtsaurem Kupferoxyd (Scheele's Grün), der für die arsenichte Säure sehr charakterisirend ist. In einem Ueberschusse von Ammoniak und auch von reinem Kali ist dieser Niederschlag auflöslich; die Auflösung hat in beiden Fällen eine blaue Farbe. Aus der blauen Auflösung in reinem Kali kann der grüne Niederschlag durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure wieder erhalten werden; ein Ueberschufs derselben löst ihn auf.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in der wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure eine gelbe Färbung, und nach längerer Zeit, oder beim Erhitzen, einen gelben Niederschlag von arsenichtem Sulfid hervor. Setzt man indessen zu der Auflösung der arsenichten Säure etwas Chlorwasserstoffsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser der gelbe Niederschlag sogleich. Dieser Niederschlag ist im Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wie in einer Auflösung von reinem Kali und Ammoniak, und selbst in einer Auflösung von kohlensaurem Kali, leicht auflöslich. Er hat eine stärker gelbe Farbe als der Nie-

derschlag, der durch Schwefelwasserstoffgas in sauer gemachten Auflösungen arseniksaurer Salze entsteht; auch bildet er sich, selbst bei kleinen Mengen von arsenichter Säure, weit schneller als dieser. Erhitzt schmilzt er und sublimirt beim Ausschlufs der Luft unverändert. — Will man sicher beide Arten von Schwefelarsenik, der, welcher in Auflösungen der arsenichten Säure, und der, welcher in Auflösungen von Arseniksäure entsteht, von einander unterscheiden, so mufs man sie im frisch gefällten Zustande in einem Ueberschusse von Ammoniak auflösen, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzen. Es wird dadurch Schwefelsilber gefällt, welches abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit sättigt man genau durch Salpetersäure, wodurch man eine braune Fällung von basisch arseniksaurem Silberoxyd erhält, wenn das angewandte Schwefelarsenik durch Schwefelwasserstoffgas in Auflösungen von Arseniksäure gefällt worden war; eine gelbe hingegen von basisch arsenichtsaurem Silberoxyd, wenn Auflösungen von arsenichter Säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt worden sind.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak giebt in einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser keinen Niederschlag; durch eine verdünnte Säure wird indessen aus dieser Flüssigkeit gelbes Schwefelarsenik gefällt.

In den im Wasser unlöslichen Verbindungen der arsenichten Säure mit Basen erkennt man bei qualitativen Untersuchungen die Gegenwart dieser Säure auf eine ähnliche Weise, wie man die Arseniksäure in ihren in Wasser unlöslichen Verbindungen findet. Man löst die arsenichtsaure Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt entweder aus dieser Auflösung die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder man übersättigt die saure Auflösung mit Ammoniak, wenn das Oxyd, mit welchem die arsenichte Säure verbunden ist, ebenfalls aus sauren Auflösungen durch

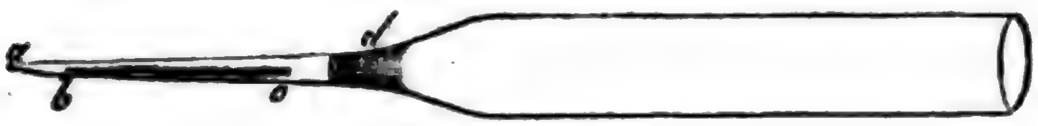
Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, und setzt dann einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, wodurch die arsenichte Säure als Schwefelarsenik aufgelöst wird, während die Basen als Schwefelmetalle ungelöst bleiben; nach dem Filtriren fällt man aus der Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure das Schwefelarsenik. Letzteren Weg wählt man bei der qualitativen Untersuchung der grünen Malerfarben, welche wesentlich aus arsenichtsaurem Kupferoxyd bestehen.

Weit leichter indessen, als durch qualitative Untersuchungen auf nassem Wege, läfst sich die arsenichte Säure in ihren Verbindungen durch das Löthrohr entdecken. Um in den arsenichtsauren Verbindungen vermittelst des Löthrohrs die Gegenwart des Arseniks zu finden, verfährt man auf gleiche Weise, wie bei der Untersuchung der arseniksauren Verbindungen (S. 337.). Man mufs ebenfalls nie unterlassen die Verbindung mit Soda zu mengen, ehe man sie der inneren Löthrohrflamme auf Kohle aussetzt, um durch den entstehenden knoblauchartigen Geruch mit Bestimmtheit auf die Gegenwart des Arseniks zu schliefsen. — Will man reine arsenichte Säure durch das Löthrohr prüfen, so mufs man sie gleichfalls erst mit Soda mengen, und dann das Gemenge durch die innere Löthrohrflamme auf Kohle behandeln. Der knoblauchartige Geruch, der sich während des Blasens entwickelt, dauert dann ziemlich lange. Unterläfst man das Mengen mit Soda, so verflüchtigt sich gewöhnlich die arsenichte Säure so schnell, dafs sie oft nicht reducirt wird, und der Geruch kann dann nicht deutlich bemerkt werden.

Um mit grofser Bestimmtheit die Gegenwart des Arseniks in der kleinsten Menge von arsenichter Säure darthun zu können, mufs man auf folgende Weise verfahren: Man zieht eine Glasröhre so aus, dafs ihr Durchmesser so dick ist, wie der einer sehr starken Stricknadel, und schmilzt die ausgezogene Spitze, die kürzer als

Digitized by Google

einen Zoll lang zu sein braucht, am Ende zu. Die kleine Menge der zu untersuchenden arsenichten Säure, die weniger als ein Milligramm betragen kann, bringt man nun in die Spitze *a*, und darüber legt man einen ganzen Splitter

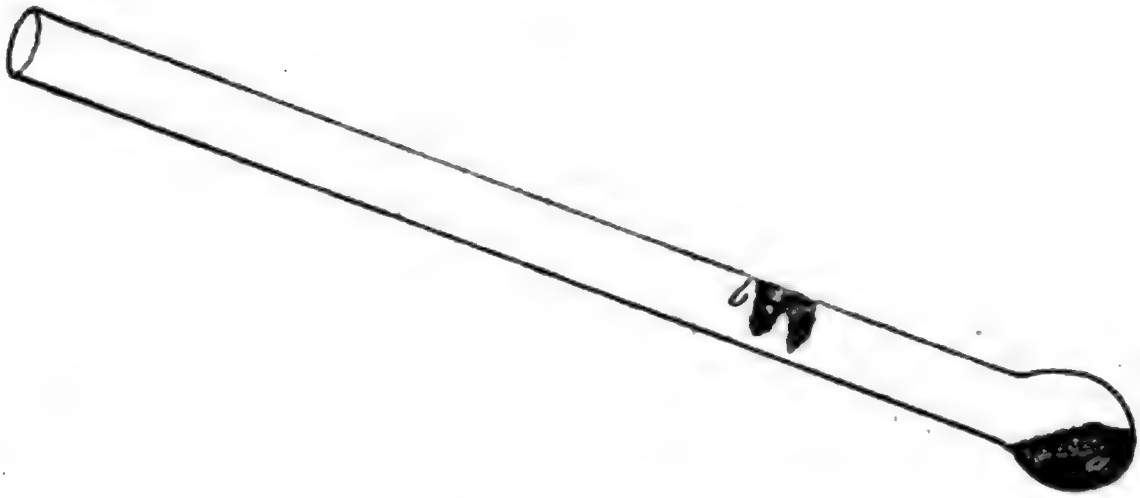


von der Löthrohrkohle, der in den mit *b c* bezeichneten Theil der ausgezogenen Röhre geschoben wird. Darauf erhitzt man die Glasröhre vorsichtig zwischen *b* und *c*, wo der Kohlensplitter liegt, und erst wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze *a*, so dafs die Dämpfe der arsenichten Säure über die glühende Kohle streichen müssen; die arsenichte Säure wird dann reducirt, und bildet in dem kälteren Theile der Glasröhre bei *d* einen Spiegel von schwarzem metallischen Arsenik. Das Erhitzen geschieht am besten in der blofsen Flamme einer Spirituslampe ohne Hülfe des Löthrohrs. Wenn die Menge der arsenichten Säure sehr gering war, so erhält man nur einen schwarzen Anflug zwischen *c* und *d*; es ist jedoch leicht durch die Löthrohrflamme das Sublimirte zu einem schmalen Ringe von metallischem Arsenik zusammenzutreiben. Man schneidet nun die Spitze bei *c* ab, und erhitzt die Röhre bei *d* auf einen Augenblick in der Spiritusflamme, um sich durch die Entwickelung des knoblauchartigen Geruchs zu überzeugen, dafs der erhaltene Spiegel wirklich aus metallischem Arsenik besteht.

Wenn man bei dem angeführten Versuche statt des Kohlensplitters Kohlenpulver nimmt, so wird bei unvorsichtigem Erhitzen die Luft zwischen den einzelnen Theilchen des Pulvers ausgedehnt, und es kann von diesem leicht etwas in den weitern Theil der Röhre geschoben werden, wodurch dieser schwarz, oder doch schmutzig wird. Bei Anwendung des Kohlensplitters aber gelingt der Versuch immer, selbst wenn die Menge der arsenich-

ten Säure so gering ist, dafs sie auf feinen Wagen nicht mehr gewogen werden kann (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 76.).

Die arsenichtsauren Salze scheinen alle durch's Glühen zersetzt zu werden; die Erscheinungen, welche beim Glühen derselben statt finden, sind jedoch noch nicht gehörig untersucht worden. Die meisten geben beim Erhitzen metallisches Arsenik, und verwandeln sich in arseniksaure Salze. Werden sie mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, so verwandeln sich die, deren Basen leicht zu Metall reducirt werden, in Arsenikmetalle; in den Verbindungen aber, deren Basen sich durch Kohle nicht reduciren lassen, wird dadurch nur die arsenichte Säure reducirt, und dann als metallisches Arsenik verflüchtigt. Zu den erstern Verbindungen gehört das arsenichtsaure Kupferoxyd, das unter dem Namen von Scheele'schem Grün technisch benutzt wird, und zu den letzteren die arsenichtsaure Kalkerde. Von der arsenichtsauren Kalkerde erhält man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen oft nur sehr kleine Mengen. Man kann in ihr die Gegenwart des Arseniks auf keine Weise besser darthun, als durch Behandlung mit Kohlenpulver. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man trocknet die arsenichtsaure Kalkerde, deren Menge nur einige Milligramme zu betragen braucht, und mengt sie dann mit etwas frisch geglühtem Kohlenpulver, etwa dem Dreifachen ihres Volums. Darauf bringt man das Gemenge in eine kleine Kugel *a*, die aus einer kleinen Glasröhre von etwas starkem Glase geblasen ist, und reinigt die Röhre sorgfältig mit der Fahne einer Feder von allem anhängenden Kohlenpulver. Man erhitzt nun die Kugel *a* im Anfange sehr gelinde über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, während man die Röhre so neigt, wie es die nachfolgende Figur



zeigt, und verstärkt die Hitze allmählig bis zum Glühen der Kugel *a*. Das reducirte Arsenik setzt sich dann bei *b* ab. Würde man die Röhre nicht so stark neigen, so würde das Wasser, welches sich hierbei immer in der Röhre ansammelt, in die glühende Kugel zurückfliefsen und das Springen derselben bewirken. Wenn man gleich im Anfange die Kugel stark erhitzt, so tritt das Kohlenpulver aus derselben und beschmutzt die Röhre. Diesen Nachtheil kann man indessen ganz vermeiden, wenn man nach Stromeyer's Vorschlag die arsenichtsaure Kalkerde mit oxalsaurer Kalkerde mengt, wodurch die arsenichte Säure auf dieselbe Weise wie durch Kohlenpulver reducirt wird.

Setzt man zu dem Gemenge von arsenichtsaurer Kalkerde und Kohle noch etwas Borsäure, so geschieht die Reduction nicht nur bei geringerer Hitze, sondern auch vollständiger.

Wenn man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gröfsere Mengen arsenichtsaurer Kalkerde erhalten hat, so kann die Reduction der arsenichten Säure zu Arsenik in einer kleinen Retorte geschehen.

Manchmal erhält man bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung arseniksaure Kalkerde statt der arsenichtsauren. Die Reduction zu metallischem Arsenik geschieht dann indessen ganz auf dieselbe Weise, wie bei der arsenichtsauren Kalkerde; doch ist der Zusatz von Borsäure in diesem Falle noch nothwendiger, als bei der Reduction der arsenichtsauren Kalkerde.

Wenn auf diese Weise aus arsenichtsaurer oder arseniksaurer Kalkerde das Arsenik metallisch dargestellt werden soll, mufs dieselbe nicht stark mit organischen Substanzen verunreinigt sein, weil dann das durch das Glühen derselben erzeugte empyreumatische Oel eine kleine Menge von Arsenik so verstecken könnte, dafs es schwer möglich wäre, sie aufzufinden.

Die arsenichte Säure und deren Verbindungen sind besonders durch das Löthrohr so leicht zu entdecken, dafs ihre Gegenwart nicht verkannt werden kann. Die arsenichtsauren Salze können daher nur mit den arseniksauren Salzen verwechselt werden; von diesen sind sie in manchen Fällen schwer zu unterscheiden. Die in Wasser löslichen arsenichtsauren Verbindungen unterscheiden sich indessen von den arseniksauren wesentlich durch die verschiedene Farbe der Niederschläge, die in ihren Auflösungen durch salpetersaure Silberoxydauflösung, so wie auch durch schwefelsaure Kupferoxydlösung bewirkt werden; minder deutlich unterscheiden sie sich durch die mehr oder weniger helle Farbe der in der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas entstehenden Fällung, so wie durch das schnellere oder spätere Erscheinen derselben. Man kann die auflöslichen arsenichtsauren Salze von den auflöslichen arseniksauren noch dadurch unterscheiden, dafs wenn man die Auflösung mit der Auflösung eines Kalkerdesalzes versetzt, und man den dadurch entstandenen Niederschlag durch eine hinlängliche Menge einer Säure auflöst, ein Ueberschufs von hinzugefügtem Ammoniak in den Lösungen der arseniksauren Salze leichter eine Fällung hervorbringt, als in denen der arsenichtsauren Salze (S. 334 und 342.).

In den unlöslichen Salzen werden beide Säuren auf die Weise unterschieden, dafs die Auflösungen derselben in Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden; das erhaltene Schwefelarsenik wird auf die Weise, wie es S. 344. angegeben ist, untersucht, ob es

der Arseniksäure oder der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist.

Die Gegenwart von mehreren organischen Substanzen, vorzüglich von denen, die nicht flüchtig sind, verändert das Verhalten der arsenichten Säure und deren Verbindungen gegen mehrere Reagentien. Aus diesem Grunde darf man auch bei gerichtlich-chemischen qualitativen Untersuchungen von organischen Substanzen, die durch arsenichte Säure vergiftet sind, wenig Werth auf die Erscheinungen legen, welche in den Auflösungen durch Reagentien hervorgebracht werden, und das Dasein der arsenichten Säure in denselben beweisen sollen; zumal da mehrere dieser Erscheinungen oft auch durch organische Substanzen allein bewirkt werden können.

Enthält eine Auflösung von arsenichter Säure im Wasser manche nicht flüchtige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, so wird dadurch die Fällung der arsenichten Säure durch einen Ueberschufs von Kalkwasser zwar nicht gehindert, doch entsteht sie dann erst sehr spät. Bei Gegenwart von andern organischen Substanzen, wie z. B. von weifsem Wein, entsteht der Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde ebenfalls später, aufserdem hat er dann ein ganz anderes Ansehn.

Der Niederschlag, der in Auflösungen von arsenichtsauren Salzen durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht, verliert, wenn zugleich mehrere nicht flüchtige, aber ungefärbte, organische Substanzen vorhanden sind, durch längeres Stehen seine gelbe Farbe und wird nach und nach schwarz. Aus einer gefärbten Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gewöhnlich gleich ein schmutziger Niederschlag gefällt.

Die zeisiggrüne Fällung, welche durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Auflösungen arsenichtsaurer Alkalien entsteht, wird in ihrer Farbe nicht merklich verändert, wenn in der Auflösung nicht flüch-

tige organische Substanzen vorhanden sind. Dasselbe ist auch bei dem Niederschlage der Fall, der in Auflösungen der arsenichten Säure, die durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind, durch Schwefelwasserstoffgas entsteht. Wenn indessen die Auflösungen stark gefärbt sind, so ist die gelbe Farbe des Niederschlages, der in ihnen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, schwer zu bemerken.

Man nimmt an, dafs von allen Reagentien auf arsenichte Säure das Schwefelwasserstoffgas das sicherste sei, besonders wenn die zu prüfenden Auflösungen nicht dunkel gefärbt sind. In manchen Fällen indessen erhält man durch dieses Reagens in sauren Auflösungen, welche keine Spur von arsenichter Säure, oder von Metalloxyden überhaupt enthalten, einen starken gelben Niederschlag. Dies findet z. B. statt, wenn Fleisch, welches viel Fett enthält, mit einer Auflösung von Kali längere Zeit hindurch gekocht, darauf die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure übersättigt und dann filtrirt worden ist. Auch wenn ein solches Fleisch nur mit jenen Säuren längere Zeit gekocht worden ist, so wird in der mit Wasser verdünnten Auflösung, welche sich oft schwer klar filtriren läfst, durch Schwefelwasserstoffgas ein starker gelber Niederschlag erzeugt. Derselbe entsteht auch, wenn man eine solche Auflösung mit einem Alkali übersättigt, zu derselben Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, und darauf Chlorwasserstoffsäure so lange hinzufügt, bis sie sauer geworden ist.

Die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds ist noch mehr, als Schwefelwasserstoffgas, als sicheres Reagens auf arsenichte Säure zu verwerfen, weil mehrere schwach gefärbte Abkochungen organischer Substanzen einen ähnlichen zeisiggrünen Niederschlag wie arsenichte Säure mit diesem Reagens geben können, wenn eine geringe Menge einer Auflösung von Kali hinzugesetzt worden ist. So bewirkt z. B. eine Abkochung von unge-

branntem Kaffe in den Auflösungen einer gewissen Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, wenn etwas Kali hinzugesetzt ist, einen grünen Niederschlag, dessen Farbe Aehnlichkeit mit der des arsenichtsauren Kupferoxyds hat; die über demselben stehende Flüssigkeit ist indessen ebenfalls grün gefärbt, auch löst er sich mit grüner und nicht mit blauer Farbe in einem Uebermaafse von Kaliauflösung auf. Noch mehr Aehnlichkeit mit dem arsenichtsauren Kupferoxyd hat der grüne Niederschlag, der in der Abkochung von Zwiebeln durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einen Zusatz von etwas Kali entsteht. Dies ist um so mehr zu berücksichtigen, da auch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in einer Zwiebelabkochung, wenn ein Tropfen Ammoniak hinzugesetzt wird, einen gelben Niederschlag giebt, der in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich ist, und einige Aehnlichkeit mit dem arsenichtsauren Silberoxyde hat. Die Farbe desselben ist jedoch etwas schmutziger gelb, als die des arsenichtsauren Silberoxyds; auch wird er durch längeres Stehen von selbst schwarz. Eine Abkochung von ungebranntem Kaffe giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung nur einen weifsen Niederschlag, der durch einen Tropfen Ammoniak sogleich schwarz wird.

Wenn eine organische Substanz auf arsenichte Säure untersucht werden soll, so kann man zwei Methoden wählen, um die arsenichte Säure so auszuscheiden, dafs man aus der erhaltenen Verbindung das Arsenik metallisch darstellen kann, um mit der vollsten Gewifsheit von der Gegenwart dieses Metalles überzeugt zu sein.

Die eine Methode besteht darin, die arsenichte Säure durch Kalkwasser als arsenichtsaure Kalkerde niederzuschlagen; die andere, sie durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik zu fällen.

Wenn die durch arsenichte Säure vergiftete organische Substanz keine klare Auflösung, sondern eine ganz trübe

trübe Flüssigkeit bildet, oder wenn kleine Mengen der arsenichten Säure mit breiartigen oder festen Substanzen gemengt sind, so mufs man vor allen Dingen erst sehen, ob im Bodensatze der Flüssigkeit, oder in der breiartigen oder festen organischen Substanz nicht ungelöste arsenichte Säure sich befindet. Die meisten Vergiftungen durch arsenichte Säure geschehen, wegen der Schwerlöslichkeit der Säure im Wasser, nicht mit vollständigen Auflösungen derselben, sondern gewöhnlich ist sie als Pulver oder als kleine Körner mit der vergifteten Substanz gemengt. Um nun die ungelöste arsenichte Säure mechanisch davon zu trennen, übergiefst man die Substanz mit kaltem Wasser, und rührt sie damit um; die arsenichte Säure sinkt dann oft früher zu Boden, als die andern Substanzen. Findet man nur das kleinste Körnchen von arsenichter Säure, so kann man aus diesem sehr leicht auf die oben erwähnte Weise (S. 346.) das metallische Arsenik darstellen.

Wenn bei diesem Versuche nichts von der festen Säure gefunden wird, so mufs man die ganze Masse der chemischen Untersuchung unterwerfen. Man befolgt hierbei gewöhnlich eine Methode, welche zuerst von meinem Vater vorgeschlagen worden ist (Gehlen's Journal für Chemie und Physik, B. II. S. 665.). Man schneidet die feste organische Substanz, z. B. den ganzen Magen des Vergifteten, in kleine Stücke, und kocht ihn mit dem ganzen Inhalte in einer Schale von Porcellan mit einer hinreichenden Menge von Wasser, zu welchem man, je nachdem man eine gröfsere oder kleinere Menge von organischer Substanz zu bearbeiten hat, zwei bis vier Quentchen reines Kali setzt. Breiartige Substanzen, wie z. B. das, was ein Vergifteter durch Erbrechen von sich gegeben hat, werden, wenn keine feste arsenichte Säure darin gefunden worden ist, auf ähnliche Weise behandelt. Nach dem Kochen drückt man die Flüssigkeit durch ein Tuch; das Zurückgebliebene kann man noch einmal

lich verloren hat, filtrirt man das Schwefelarsenik auf einem möglichst kleinen Filtrum davon ab, und süfst es aus.

Wenn die auf Arsenik zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch ist, so kann man Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu derselben setzen, und das dadurch entstandene Schwefelarsenik nach einiger Zeit durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. Das Arsenik wird auf diese Weise ebenfalls vollständig aus der Auflösung gefällt, wenn das Ganze so lange stehen bleibt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verschwunden ist. Diese Methode ist besonders dann anwendbar, wenn in der Flüssigkeit, statt der arsenichten Säure, Arseniksäure enthalten ist, da diese aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas schwieriger als die arsenichte Säure gefällt wird.

Zur Sicherheit ist es nothwendig, dafs man noch aus dem erhaltenen Schwefelarsenik das metallische Arsenik zu erhalten suchen mufs. Dies läfst sich aber aus dem Schwefelarsenik weit schwerer, als aus der arsenichten Säure und aus dessen Verbindungen darstellen. Behandelt man das Schwefelarsenik auf Kohle mit der Löthrohrflamme, so verflüchtigt es sich, ohne einen knoblauchartigen Geruch zu entwickeln. Selbst wenn man es mit Soda mengt und in der innern Löthrohrflamme erhitzt, läfst sich die Entwickelung eines knoblauchartigen Geruches oft nicht deutlich wahrnehmen. Erhitzt man das Schwefelarsenik in einer etwas langen, an beiden Enden offenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme, und hält die Glasröhre ziemlich geneigt, so verwandelt es sich in schweflichte Säure, die entweicht, und in arsenichte Säure, von der sich ein Theil an den oberen kälteren Theil der Röhre als weifses Sublimat absetzt. Hält man die Röhre weniger geneigt, so sublimirt nahe an der erhitzten Stelle rothes Schwefelarsenik. Um nun aus gröfseren Mengen von Schwefelarsenik metallisches Arsenik dar-

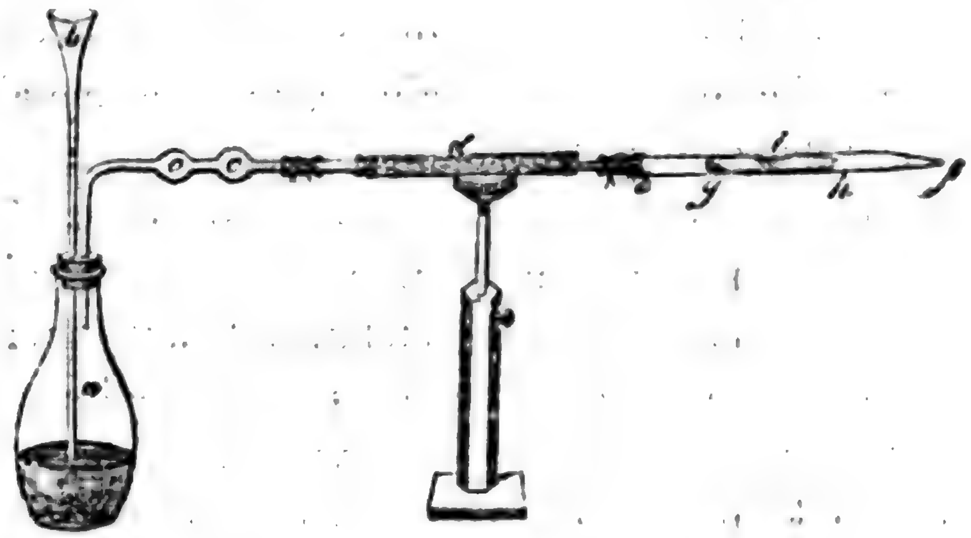
zustellen, kann man einen Theil davon in einer offenen Glasröhre oxydiren, und dann die erhaltene arsenichte Säure zu metallischem Arsenik reduciren. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man legt das Schwefelarsenik in eine offene Glasröhre von der Dicke einer Schreibfeder und von vier bis fünf Zoll Länge. Während man nun die Röhre so schräg wie möglich hält, erhitzt man sie mit der Löthrohrflamme dicht über der Stelle, wo das Schwefelarsenik liegt; die Dämpfe des Schwefelarseniks treten dann durch den heifsen Theil der Röhre und werden oxydirt. Das Rösten mufs so langsam geschehen, dafs nichts unverbrannt hindurchgeht. Die arsenichte Säure, welche in dem kälteren Theile sich abgesetzt hat, treibt man dann durch die Löthrohrflamme auf eine Stelle zusammen, und zieht die Röhre dicht unter dieser Stelle auf dieselbe Weise, wie es S. 346. gezeigt worden ist, in eine Spitze aus. Hierauf treibt man die arsenichte Säure in diese Spitze, und reducirt sie durch einen Kohlensplitter. Es glückt indessen einem Ungeübten sehr selten, bei diesem Versuche das Rösten gehörig zu leiten; man erlangt jedoch durch eine lange Uebung die nöthigen Handgriffe (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 144.).

Hat man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nur eine sehr kleine Menge von Schwefelarsenik erhalten, so darf die angeführte Methode, um das metallische Arsenik aus demselben darzustellen, wegen des möglichen Mifsglückens durchaus nicht angewandt werden. Am besten verfährt man dann, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man sammelt das Schwefelarsenik auf einem sehr kleinen Filtrum, und trocknet es auf demselben. Darauf trennt man es möglichst gut vom Filtrum. Wenn man eine so kleine Menge von Schwefelarsenik erhalten hat, dafs man es nicht gut vom Filtrum trennen kann, so löst man es auf dem Filtrum mit einigen Tropfen Ammoniak auf, und dampft die Lösung bei sehr gelinder

Wärme auf einem Uhrgläschen ab, worauf das Schwefelarsenik sich leicht vom Glase abnehmen läfst.

Man mengt es darauf mit einem Ueberschusse von Soda, und knetet das Gemenge, wie man gewöhnlich bei Löthrohrversuchen zu thun pflegt, mit etwas Wasser zu einem Teige. Die feuchte Masse bringt man in eine Glasröhre, die ungefähr zwei Linien im Durchmesser hat und einen bis zwei Zoll lang ist; das eine Ende derselben kann in eine offene Spitze ausgezogen sein, die indessen nicht sehr eng sein darf. Gewöhnlich nimmt man die feuchte Masse auf ein Messer, und streicht sie an dem nicht ausgezogenen Ende der Röhre ab. Diese kleine Röhre schiebt man dann in die Mitte einer weiteren und längeren Glasröhre, die an dem einen Ende ebenfalls in eine offene Spitze ausgezogen ist. Das Ganze verbindet man nun durch eine Cautschuckröhre mit einem Apparat zur Entwickelung von Wasserstoffgas, und zwar so, dafs das ausgezogene Ende jedes dieser beiden Röhren am entferntesten von der Entbindungsflasche zu liegen kommt.

In beistehender Figur ist *a* die Entbindungsflasche, in welcher durch Zink, Wasser und Schwefelsäure, die man durch den Trichter *b* giefst, Wasserstoffgas entwikkelt wird. Das entweichende Wasserstoffgas geht zuerst



durch die Kugeln *c c*, wo der gröfste Theil des mechanisch mit fortgerissenen Wassers sich absetzt; darauf tritt

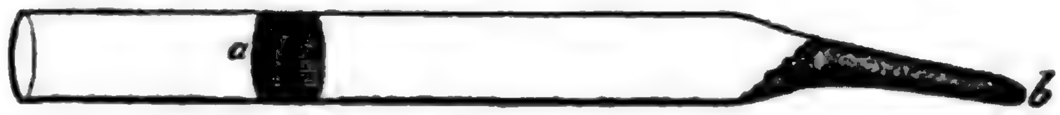
Digitized by Google

es in die Glasröhre *d*, welche durch eine Cautschuckröhre mit der Entbindungsflasche verbunden, und mit Stücken von Chlorcalcium angefüllt ist, wodurch das Wasserstoffgas vollständig getrocknet wird. Aus dieser Röhre kommt das Wasserstoffgas in die damit verbundene Röhre *e f*, in deren Mitte die kleine Glasröhre *g h* liegt, welche die Mengung von Schwefelarsenik und kohlensaurem Natron bei *g* enthält.

Wenn nun der ganze Apparat mit dem Wasserstoffgas angefüllt ist, das nur langsam durch denselben strömen mufs, so erhitzt man die Stelle *g*, wo das Gemenge liegt, sehr wenig, um das Wasser daraus zu vertreiben. Wenn das Ende *h* der kleinen Glasröhre in eine zu feine Spitze ausgezogen ist, so verstopft sich die Oeffnung derselben durch einen Wassertropfen, und der Strom des Gases geht dann nur durch die gröfsere Röhre; dies darf aber nicht geschehen, und kann durch eine gröfsere Oeffnung der Spitze *h* leicht vermieden werden. Ist das Gemenge trocken, so erhitzt man es sehr schnell durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Das Wasserstoffgas reducirt dann in dem arsenikschweflichten Salze das Arsenik, und dies setzt sich bei *i* ab. Erhitzt man zu langsam, so sublimirt etwas Schwefelarsenik unzersetzt. Auf diese Weise kann aus den kleinsten Mengen von Schwefelarsenik das Arsenik metallisch dargestellt werden. — Bei dieser Methode ist es durchaus nothwendig, durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas anzuwenden. Mit nicht getrocknetem, feuchten Gas gelingt die Reduction bei kleinen Mengen von Schwefelarsenik sehr häufig nicht.

Eine einfachere Methode, um aus kleinen Mengen von Schwefelarsenik das Arsenik metallisch darzustellen, ist von Liebig angegeben worden, doch ist diese lange nicht so sicher. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man zieht eine Glasröhre in eine nicht zu feine Spitze aus, ungefähr von der Dicke, wie sie in nachfolgendem Holzschnitt

abgebildet ist. In die Spitze *b* bringt man nun die kleine Menge von getrocknetem Schwefelarsenik, und schüttet



auf dasselbe eine Schicht von frisch verkohltem weinsteinsauren Kalk, ohne es damit zu mengen, so dafs die ausgezogene Spitze davon beinahe angefüllt wird. Darauf erhitzt man den Theil der Glasröhre, in welchem die verkohlte weinsteinsaure Kalkerde enthalten ist, sehr gelinde; am besten geschieht dies durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Allmählig verstärkt man dann die Hitze, und wenn die verkohlte weinsteinsaure Kalkerde glüht, bringt man die Spitze *b* der Röhre in die Flamme. Die Dämpfe des Schwefelarseniks treten dann durch das glühende Gemenge von Kohle und Kalkerde und werden zersetzt; der Schwefel verbindet sich mit dem Kalk zu Schwefelcalcium, während Kohlenoxydgas entweicht, und das metallische Arsenik setzt sich in *a* ab. Bei diesem Versuche ereignet es sich aber häufig, dafs der gröfste Theil des Schwefelarseniks unzersetzt sublimirt, wenn das kohlige Gemenge nicht stark genug erhitzt gewesen ist, als die Dämpfe des Schwefelarseniks hindurch strichen. Hat man daher sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik erhalten, so mufs man die von Berzelius vorgeschlagene Methode dieser vorziehen, obgleich sie etwas umständlicher ist.

Auch durch reine Kalkerde kann man, nach Simon, sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik in metallisches Arsenik verwandeln. Man legt die kleine Menge des erhaltenen Schwefelarseniks in das zugeschmolzene Ende einer ungefähr zwei Linien im Durchmesser haltenden Glasröhre, und schüttet auf dasselbe Kalkerde (die man kurz vorher durch Glühen von Kalkerdehydrat sich bereitet hat), so dafs dieselbe einen Raum einnimmt, der

das Vierfache vom Volumen des Schwefelarseniks ausmacht. Einen Drittel-Zoll über der Kalkerde, da wo das metallische Arsenik sich anlegen soll, zieht man die Röhre etwas aus, dafs das Metall auf einem möglichst kleinen Flächenraum sich ansetzen kann. — Man erhitzt nun zuerst die Kalkerde bis zum Glühen, und treibt darauf durch's Erhitzen des Schwefelarseniks die Dämpfe desselben durch die glühende Kalkerde, wodurch das reducirte Arsenik sich in dem verengten Theil der Röhre absetzt.

Bei dieser Methode mufs man sich hüten, dafs beim Erhitzen des Schwefelarseniks die Dämpfe desselben nicht die Kalkerde fortstofsen, was immer geschieht, wenn die Kalkerde zu fest auf das Schwefelarsenik geschüttet ist. Behandelt man gröfsere Mengen als einen Gran von Schwefelarsenik auf diese Weise, so entweicht ein Theil desselben unzersetzt, weil man dann eine gröfsere Menge von Kalkerde anwenden mufs, und es schwierig ist, sie glühend zu erhalten, ohne dafs das Glas sich biegt. Am besten ist es, zum Erhitzen der Kalkerde sich der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zu bedienen, doch die Hitze so zu mäfsigen, dafs das Glas der Röhre nicht zum Schmelzen gebracht wird.

Eben so sicher, als nach diesen Methoden, geschieht die Zersetzung des Schwefelarseniks, wenn man dasselbe im trockenen Zustande mit oxalsaurer Kalkerde mengt, und das Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von kleinem Durchmesser über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge glüht. Es entweicht dabei zwar manchmal eine Spur von Schwefelarsenik, doch wird der gröfste Theil davon zersetzt, und das metallische Arsenik setzt sich an den kälteren Theil der Glasröhre ab. Mengt man das Schwefelarsenik mit einem Ueberschusse von oxalsaurer Kalkerde und etwas kohlensaurem Ammoniak, so erfolgt die Reduction des Arseniks noch vollständiger. Bei diesem Verfahren hat man auch nicht

zu befürchten, dafs durch zu schnelles Erhitzen die Masse in die Höhe getrieben wird, was bei der Anwendung sowohl von verkohlter weinsteinsaurer Kalkerde, als auch von reiner Kalkerde oft der Fall sein kann.

Es glückt auch sehr gut, nach folgender Methode, welche Fischer vorgeschlagen hat, das metallische Arsenik aus dem Schwefelarsenik darzustellen. Man löst dasselbe in einem Ueberschusse von Ammoniak auf, wobei, wenn dasselbe mit freiem Schwefel gemengt ist, derselbe ungelöst zurückbleibt, und setzt zu der Auflösung so lange von einer Auflösung des salpetersauren Silberoxyds hinzu, bis noch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber entsteht. Man filtrirt dasselbe ab, fügt zu der filtrirten Flüssigkeit etwas Chlornatrium hinzu, um das arsenichtsaure Silberoxyd in Chlorsilber zu verwandeln, welches in dem freien Ammoniak aufgelöst bleibt, und dampft sie dann vorsichtig bis zur Trocknifs ab. Die trockene Masse, welche aus arsenichtsaurem und salpetersaurem Natron, aus Chlorsilber und überschüssig hinzugesetztem Chlornatrium besteht, wird, mit Kohlenpulver gemengt, in einer Röhre auf die Weise erhitzt, wie es S. 348. gezeigt worden ist. Man erhält dann einen Spiegel von Arsenik. — Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei dieser Untersuchung beobachten mufs, sind, im Anfange das Schwefelarsenik in einer nicht zu geringen Menge von Ammoniak aufzulösen, damit das arsenichtsaure Silberoxyd und später das Chlorsilber vollständig durch dasselbe aufgelöst werden, und ferner nicht mehr von der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds zu der des Schwefelarseniks in Ammoniak hinzuzufügen, als nothwendig ist, weil, wenn zuletzt die trockene Masse mit Kohlenpulver behandelt wird, eine Verpuffung entstehen kann, wenn dasselbe zu viel salpetersaures Natron enthält. — Das Schwefelarsenik, welches aus Auflösungen von Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, kann auf dieselbe Weise behandelt werden; es

bildet in der ammoniakalischen Auflösung, nach dem Zusatze von salpetersaurem Silberoxyd, arseniksaures Silberoxyd. — Diese Methode kann in dem Falle besonders angewandt werden, wenn man Schwefelarsenik auf einem Filtrum gesammelt hat, und die Menge desselben so gering ist, dafs man nur einen kleinen Theil davon vom Filtrum trennen kann. Man digerirt in diesem Falle das Filtrum mit Ammoniak, und behandelt die ammoniakalische Lösung des Schwefelarseniks auf die so eben angegebene Weise.

Wenn man die arsenichte Säure in einer festen oder breiartigen organischen Substanz, oder in einer durch organische Substanzen dunkel gefärbten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik bestimmen will, so ist es nöthig, die Substanz auf dieselbe Weise durch Kali zu behandeln, wie es geschehen mufs, wenn man die arsenichte Säure in arsenichtsaure Kalkerde verwandeln will, und wie es S. 353. angegeben ist. Man entfärbt darauf die dunkle alkalische Flüssigkeit durch Salpetersäure, leitet durch die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, und läfst, wenn die Flüssigkeit damit gesättigt ist, den gelben Niederschlag durch längeres Stehen sich vollständig absetzen.

Dieser gelbe Niederschlag, den man aus organischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoffgas bekommt, kann oft unter gewissen Umständen gar keinen Schwefelarsenik enthalten (S. 351.); in fast allen Fällen indessen, wenn er durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Flüssigkeit erhalten wurde, die wirklich arsenichte Säure, zugleich aber sehr viele organische Substanzen enthielt, ist das erhaltene Schwefelarsenik sehr mit organischen Substanzen verunreinigt, weit mehr als es die arsenichtsaure Kalkerde ist, wenn man sich zur Fällung der arsenichten Säure, aus mit eben so vielen organischen Substanzen verunreinigten Flüssigkeiten, des Kalkwassers bedient hat (S. 354.).

Es ist daher in den meisten Fällen nicht möglich, aus dem erhaltenen Schwefelarsenik das metallische Arsenik nach den Methoden darzustellen, deren so eben Erwähnung geschehen ist. Denn so wie man dasselbe, entweder für sich oder mit andern Substanzen gemengt, erhitzt, entwickelt sich eine grofse Menge von empyreumatischem Oele, und bedeckt den Spiegel des metallischen oder des Schwefelarseniks.

Man behandelt in diesen Fällen den mit organischen Substanzen stark verunreinigten Niederschlag des Schwefelarseniks am besten auf folgende Weise: Nach dem vollständigen Trocknen zerreibt man ihn, mengt ihn in einem kleinen Porcellantiegel mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron, setzt salpetersaures Kali hinzu, und bringt das Ganze auf der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Schmelzen. Die Oxydation des Schwefelarseniks geschieht durch die Mengung mit kohlensaurem Natron nicht gewaltsam und ohne Verlust. Die erkaltete Masse wird in Wasser aufgelöst; man macht darauf die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und behandelt sie mit Schwefelwasserstoffgas, oder man setzt zu ihr Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und macht sie dann sauer. In beiden Fällen mufs man das Schwefelarsenik sich durch langes Stehen vollständig absetzen lassen, wozu aus dem Grunde längere Zeit gehört, weil durch Oxydation, vermittelst des salpetersauren Kali's, das Arsenik in Arseniksäure verwandelt worden ist.

Das erhaltene Schwefelarsenik ist nun vollständig rein von organischen Substanzen, und kann auf eine von den früher erwähnten Methoden in metallisches Arsenik verwandelt werden.

Man kann beide Methoden, die arsenichte Säure in organischen Substanzen zu bestimmen, die vermittelst Kalkwassers und die vermittelst Schwefelwasserstoffgases, recht zweckmäfsig auf die Weise mit einander verbinden, dafs man zuerst die organische Substanz auf die Weise behan-

delt, wie es S. 353. angegeben ist, und die arsenichte Säure als arsenichtsaure Kalkerde zu bestimmen sucht. Hat man nun durch Kalkwasser entweder keinen Niederschlag erhalten, oder einen, der, auf die Weise behandelt, wie es S. 347. angegeben ist, kein metallisches Arsenik giebt, so macht man die mit Kalkwasser behandelte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und behandelt sie mit Schwefelwasserstoffgas, um die aufgelösten Spuren der arsenichten Säure als Schwefelarsenik zu erhalten, das man, mit organischen Materien gemengt, sicher erhalten wird, wenn auch nur sehr geringe Mengen von arsenichter Säure in der Flüssigkeit enthalten sind.

Man hat vorgeschlagen, die durch arsenichte Säure vergiftete organische Substanz mit Königswasser oder mit Chlorgas zu behandeln, um gleich eine Flüssigkeit zu erhalten, die nicht dunkel gefärbt ist, und das Auskochen mit Kalilösung zu ersparen.

Diese Methode ist aber nicht so sicher, als das Auskochen der Substanz mit Kaliauflösung. Auch erhält man durch sie Arseniksäure aus der arsenichten Säure. Am wenigsten rathsam ist es, die organische Substanz mit Salpetersäure zu behandeln, weil in dieser die arsenichte Säure zu wenig auflöslich ist.

21. Säuren der Kohle.

a. Kohlensäure, $\ddot{C}$.

Die Kohlensäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbloses, geruchloses Gas, das nicht brennbar ist, und auch das Verbrennen anderer Körper und die Respiration nicht unterhalten kann. Das Gas ist schwerer als die atmosphärische Luft, weshalb man es beinahe wie eine tropfbare Flüssigkeit aus einem Gefäfse in das andere giefsen kann; es mengt sich jedoch, wie alle Gasarten, ziemlich schnell mit der atmosphärischen Luft. Das befeuchtete blaue Lackmuspapier wird dadurch geröthet, doch verschwindet diese Röthung an der Luft. In Was-

ser löst sich die Kohlensäure auf; wenn aber die Auflösung längere Zeit der Luft ausgesetzt oder gekocht wird, so entweicht die Kohlensäure fast gänzlich aus ihr. Durch die Auflösung der Kohlensäure in Wasser wird das blaue Lackmuspapier eben so, wie durch die gasförmige Säure, geröthet, und die rothe Farbe verschwindet ebenfalls an der Luft. Kalkwasser, Barytwasser und Strontianwasser bringen in derselben weifse Niederschläge von kohlensaurer Kalkerde, Baryterde und Strontianerde hervor; setzt man indessen nur wenig Kalkwasser zu der Auflösung, so verschwindet der Niederschlag beim Umschütteln; auch wird er, wenn die Menge desselben gröfser ist, durch mehr hinzugesetztes kohlensaures Wasser aufgelöst.

Von den Salzen der Kohlensäure sind die, welche ein Alkali zur Base haben, sowohl im sauren, als auch im neutralen Zustande, in Wasser löslich. Die Verbindungen der Kohlensäure mit Erden und eigentlichen Metalloxyden sind aber im neutralen Zustande in Wasser unlöslich. Deshalb werden die Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde durch Auflösungen neutraler kohlensaurer Alkalien gefällt. Verbindet sich bei dieser Zersetzung die Kohlensäure nicht mit der Base, so entweicht sie unter Brausen, und die Base scheidet sich aus; dies ist der Fall, wenn z. B. neutrale Thonerdesalze durch kohlensaure Alkalien gefällt werden. In den Auflösungen der neutralen kohlensauren Alkalien entstehen nicht nur durch die Salze der Erden Niederschläge, sondern durch die Auflösungen einiger Erden selbst, wie durch Kalk-, Baryt- und Strontianwasser.

Die kohlensauren Alkalien, wenn sie einen Ueberschufs von Kohlensäure enthalten, sind im Wasser schwerlöslicher, als die neutralen kohlensauren Alkalien. Die Auflösungen der zweifach kohlensauren Alkalien bringen in den Auflösungen von einigen wenigen Erden und Metalloxyden keine Niederschläge hervor, in welchen durch

die der neutralen kohlensauren Alkalien Fällungen erzeugt werden. Zu diesen gehören besonders die Auflösungen der Talkerde (S. 41.).

Die Auflösungen der kohlensauren Salze in Wasser werden durch alle Säuren, die in Wasser auflöslich sind, zersetzt, wobei die Kohlensäure unter Brausen entweicht. Ist die Menge des kohlensauren Salzes zu gering, so bemerkt man kein Brausen, weil die ausgeschiedene Kohlensäure im Wasser aufgelöst bleibt. Auch wenn die Menge des kohlensauren Salzes gröfser, oder selbst sehr bedeutend ist, so entsteht doch durch die ersten Tropfen der hinzugesetzten Säure oft nur ein geringes Brausen, das fast gar nicht zu bemerken ist; dies kommt daher, dafs die ausgetriebene Kohlensäure sich mit dem noch unzersetzten Theile des Salzes verbindet, und damit ein saures kohlensaures Salz bildet. Man mufs daher nach und nach so viel Säure zu der Auflösung des kohlensauren Salzes setzen, dafs die Zersetzung vollständig geschieht, wobei dann die Kohlensäure nach und nach unter desto stärkerem Brausen entweicht. Wenn man dahingegen von der Auflösung des kohlensauren Salzes etwas in die Auflösung der Säure giefst, so entsteht gleich im Anfange ein starkes Brausen.

Alle in Wasser unauflösliche kohlensaure Salze werden im gepulverten Zustande durch freie Säuren, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, zersetzt, und lösen sich darin auf, wenn die Base des kohlensauren Salzes mit der angewandten Säure eine auflösliche Verbindung bildet. Es kann daher aus dieser sauren Auflösung, wenn die Kohlensäure vollständig entwichen ist, durch Uebersättigung mit Ammoniak das in Wasser unlösliche kohlensaure Salz nicht wieder gefällt werden; doch kann dadurch ein Niederschlag entstehen, wenn die Base des Salzes sich aus den Auflösungen ihrer in Wasser auflöslichen Salze durch Ammoniak fällen läfst; dieser Niederschlag besteht dann aber nur aus der Base. Hierdurch

unterscheiden sich alle Niederschläge, die durch kohlensaure Alkalien entstehen, von denen, die durch andere alkalische Salze gefällt werden, deren Säuren mit Erden und Metalloxyden, wie die Kohlensäure, auch unlösliche Verbindungen geben. Wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zu einer Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium, oder zu andern auflöslichen Salzen der Baryterde und Kalkerde setzt, und den entstandenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entsteht dieser durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht wieder. Nimmt man aber statt des kohlensauren Alkali's z. B. phosphorsaures Alkali, und löst die dadurch erhaltene Fällung in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man durch Uebersättigung mit Ammoniak wieder einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde.

Das Brausen, welches bei der Zersetzung der kohlensauren Salze entsteht, ist von keinem sehr charakteristischen Geruche begleitet. Zersetzt man sie durch verdünnte Schwefelsäure, und hält einen Glasstab, der mit Ammoniak benetzt ist, darüber, so bemerkt man keine weifse Nebel. Hierdurch unterscheidet sich die entweichende Kohlensäure von andern gasförmigen Säuren, die aus ihren Verbindungen durch Schwefelsäure unter Brausen ausgetrieben werden.

Manche unlösliche kohlensaure Salze entwickeln unter gewissen Umständen bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure keine Kohlensäure. Dies ist besonders der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kohlensäure mit der Talkerde und Kalkerde (Bitterspath, Dolomit), und mit dem Eisenoxydul (Spatheisenstein), welche fast gar nicht im Anfange brausen, wenn sie in ganzen Stücken mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen werden; beim Erhitzen werden sie aber dadurch unter Brausen zersetzt. Ebenfalls brausen sie auch, wenn sie im gepulverten Zustande

stande mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt werden. Die kohlensaure Baryterde, besonders die in der Natur vorkommende, erleidet gleichfalls durch gewöhnliche Salpetersäure fast gar keine Zersetzung; wenn man indessen die Säure mit Wasser verdünnt, so löst sie sich darin unter Brausen auf.

Durch Glühen verlieren die neutralen kohlensauren Salze, welche ein feuerbeständiges Alkali zur Base haben, ihre Kohlensäure nicht; die zweifach kohlensauren feuerbeständigen Alkalien verlieren durch's Glühen nur ihren Ueberschufs von Kohlensäure, und verwandeln sich in neutrale Salze. Auch die kohlensaure Baryterde und Strontianerde werden durch starke Rothglühhitze nicht zersetzt, und verlieren die Kohlensäure erst durch Weifsglühhitze. Die kohlensaure Kalkerde verliert durch sehr starkes Glühen in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nur einen kleinen Theil ihrer Kohlensäure; wenn man indessen das Hydrat der Kalkerde auf gleiche Weise erhitzt, oder wenn man während des Rothglühens Wasserdämpfe über die kohlensaure Kalkerde streichen läfst, kann die Kohlensäure ganz daraus verjagt werden, welche aus der trocknen kohlensauren Kalkerde erst durch weit stärkere Hitze ausgetrieben wird. Die übrigen kohlensauren Salze verlieren alle, selbst schon bei einer nicht sehr starken Hitze, die Kohlensäure. Säuren, oder wie Säuren wirkende Oxyde, die in Wasser unlöslich sind, wie die Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, das Zinnoxyd u. s. w., und die daher aus den Auflösungen kohlensaurer Salze die Kohlensäure nicht entwickeln können, vertreiben diese aus den kohlensauren Alkalien, wenn sie damit geschmolzen werden.

Wenn die kohlensauren Alkalien mit Kohlenpulver gemengt und stark geglüht werden, verlieren sie ihre Kohlensäure, die durch die Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird, das gasförmig entweicht.

Die im Wasser auflöslichen neutralen kohlensauren Salze bläuen rothes Lackmuspapier stark. Auch die Auflösungen der zweifach kohlensauren Salze bläuen das rothe Lackmuspapier, aber bei weitem schwächer.

Die kohlensauren Salze können von andern Salzen dadurch sehr gut unterschieden werden, daſs, sie mögen nun auflöslich oder unlöslich im Wasser sein, sie bei der Behandlung mit in Wasser aufgelösten Säuren unter Brausen ein geruchloses Gas von Kohlensäure entwickeln.

---

b. Oxalsäure, $\dddot{C}$.

Die Oxalsäure bildet Krystalle, die in warmer Luft einen Theil ihres Krystallisationswassers verlieren und zu einem Mehle zerfallen. Sie ist in Wasser löslich; die Krystalle derselben lösen sich bisweilen mit Knistern darin auf. Auch im Alkohol ist sie löslich. Die wäſsrige Auflösung ist stark sauer. Wenn die krystallisirte Säure erhitzt wird, so verflüchtigt sich ein Theil von ihr unzersetzt und setzt sich als krystallinisches Sublimat ab; ein anderer Theil wird dabei aber in Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas und in Ameisensäure verwandelt.

Die Oxalsäure bildet nur mit den Alkalien und einigen wenigen Metalloxyden, wie mit Zinnoxyd, Chromoxyd, der Thonerde, dem Eisenoxyd u. s. w., Salze, die in Wasser auflöslich sind. Die neutralen Verbindungen der Oxalsäure mit den Alkalien lösen sich in Wasser weit leichter auf, als die sauren. Die Verbindungen der Oxalsäure mit den meisten Erden und Metalloxyden sind in Wasser theils ganz unlöslich, theils sehr schwerlöslich. Sie lösen sich indessen alle in freien starken Säuren auf, doch gehört oft eine nicht unbeträchtliche Menge von freier Säure dazu, um ein in Wasser unlösliches oxalsaures Salz aufzulösen.

Von allen oxalsauren Verbindungen ist wohl die oxalsaure Kalkerde die im Wasser unlöslichste. Man

kann daher die kleinste Spur von Oxalsäure in einer neutralen Auflösung entdecken, wenn man etwas von einer Auflösung von Chlorcalcium, oder von einem andern neutralen Kalkerdesalze hinzufügt. Es entsteht dann ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, der, wenn die Menge der Oxalsäure nur sehr gering ist, sich erst nach längerer Zeit, oder beim Erwärmen absondert. In freier Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure ist dieser Niederschlag zwar auflöslich, doch nicht in kleinen Mengen derselben. In freier Oxalsäure, Essigsäure und andern organischen Säuren ist die oxalsaure Kalkerde noch weniger löslich (S. 36.); daher wird schon durch eine Auflösung von freier Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali in den neutralen Kalkerdesalzen ein Niederschlag bewirkt. — Eben so entsteht sogleich ein Niederschlag durch eine Auflösung in Oxalsäure vermittelst Kalkwasser, selbst wenn dieses noch nicht im Ueberschusse hinzugefügt worden ist. — Am meisten wird aber das Verhalten der Oxalsäure zur Kalkerde dadurch charakterisirt, dafs selbst in einer Auflösung von der schwerlöslichen schwefelsauren Kalkerde nicht nur durch eine Auflösung von einem neutralen oxalsauren Salze ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde entsteht, sondern auch durch Auflösungen saurer oxalsaurer Salze, und selbst auch durch eine Auflösung von freier Oxalsäure. Die Trübung erscheint dann nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken. Hierdurch besonders kann man die Oxalsäure von andern Säuren unterscheiden, die mit der Kalkerde schwerlösliche oder unlösliche Salze bilden, da durch keine andere freie Säure in einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde eine Fällung, wenigstens nicht so schnell, bewirkt wird. Nur die Auflösung der Traubensäure giebt unter ähnlichen Umständen mit einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde einen Niederschlag von traubensaurer Kalkerde, welcher jedoch später erst nach einer Viertelstunde erscheint und

mehr krystallinisch aussieht (S. 384.). — Die Niederschläge der oxalsauren Kalkerde sind in Auflösungen von Chlorwasserstoff-Ammoniak unlöslich.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt sogleich einen starken weifsen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd hervor, der in freier Oxalsäure sehr wenig auflöslich ist. In Salpetersäure ist er hingegen löslich. Durch Ammoniak wird er nicht aufgelöst.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sich sogleich ein starker weifser Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, welcher durch freie Oxalsäure nicht aufgelöst wird. Selbst in Salpetersäure ist er etwas schwerlöslich, leichtlöslicher hingegen in Ammoniak.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch freie Oxalsäure sogleich eine weifse Fällung von oxalsaurem Quecksilberoxydul erzeugt.

Die Auflösungen der neutralen oxalsauren alkalischen Salze, so wie auch die Auflösungen der sauren oxalsauren Salze und auch der freien Oxalsäure, bringen in den neutralen, und selbst in sauren Auflösungen sehr vieler anderer Salze, welche eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, Niederschläge hervor, von denen beim Verhalten der einzelnen Basen gegen Reagentien geredet worden ist.

Die Auflösung der freien Oxalsäure, so wie die Auflösungen aller oxalsauren Salze in einer freien Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, reduciren beim Kochen eine Auflösung von Goldchlorid weit leichter als organische Säuren. Ist die Menge des Goldchlorids in der Auflösung beträchtlich, so entweicht beim Kochen das durch die Zersetzung der Oxalsäure entstandene Kohlensäuregas unter Brausen (S. 170.).

Wird Oxalsäure zu einer Eisenoxydauflösung gesetzt, und fügt man darauf ein Uebermaafs von Am-

moniak hinzu, so scheidet sich alles Eisenoxyd vollständig aus, gerade so, wie dies immer geschieht, wenn Eisenoxyd durch Ammoniak aus Auflösungen in Säuren gefällt wird, welche im reinen Zustande flüchtig sind. Wird indessen statt des reinen Ammoniaks eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak oder von kohlensaurem Kali im Uebermaaſse hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit klar und von rother Farbe, und erst nach sehr langer Zeit bildet sich durch kohlensaures Kali eine Fällung, während indessen der gröſste Theil des Eisenoxyds aufgelöst bleibt. Durch's Kochen schlägt sich indessen das Eisenoxyd ziemlich, aber nicht ganz vollständig nieder. — Durch kohlensaures Natron im Uebermaaſse wird im Anfange das Eisenoxyd aus einer Auflösung, die Oxalsäure enthält, ebenfalls nicht gefällt, doch trübt sie sich früher, als unter ähnlichen Umständen durch kohlensaures Ammoniak und Kali. Der Niederschlag ist indessen nicht reines Eisenoxyd; er ist schwerer und von mehr gelblicher Farbe. Durch's Kochen wird das Eisenoxyd ziemlich, aber nicht ganz vollständig gefällt.

Wird gepulvertes Mangansuperoxyd, so wie auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd, mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure übergossen, so entwickelt sich aus dieser nach kurzer Zeit Kohlensäuregas unter Brausen. Uebergieſst man es mit concentrirten Auflösungen von sauren oxalsauren Salzen, so entwickeln diese ebenfalls Kohlensäuregas unter Brausen; bei den neutralen oxalsauren Salzen geschieht dies aber erst, wenn etwas freie Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird.

Wenn man krystallisirte Oxalsäure, oder auch oxalsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure mäſsig erwärmt, und zwar letztere mit etwas mehr Schwefelsäure, als zur Sättigung der Base erfordert wird, so findet eine rasche Gasentwickelung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas unter Brausen statt. Geschieht der Versuch in

einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so brennt das entweichende Gas an der Mündung mit der blauen Flamme des Kohlenoxydgases, wenn man es entzündet. Sammelt man das entweichende Gas in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über Wasser, und schüttelt es in derselben mit etwas Wasser und etwas reinem Kali, so wird die Hälfte des Gases absorbirt; das nicht absorbirte Gas besteht aus Kohlenoxydgas, welches, wenn es angezündet wird, lebhafter mit blauer Flamme brennt, als wenn das Kohlensäuregas nicht von ihm getrennt ist. Schüttelt man das entwickelte Gas, statt mit Kaliauflösung, mit Kalkwasser, so wird dies stark getrübt. Die nach dem Erwärmen der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure zurückbleibende Flüssigkeit ist nicht gefärbt; hat sie indessen eine schwarze oder braune Farbe erhalten, so war die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz nicht rein, sondern enthielt eine organische Substanz. Wenn diese in gröfserer Menge vorhanden ist, so bemerkt man auch in den meisten Fällen beim längeren Erhitzen mit Schwefelsäure einen Geruch nach schweflichter Säure. Es ist dies die beste Methode, die Reinheit der Oxalsäure und der oxalsauren Salze zu prüfen. — Nimmt man bei diesem Versuche, statt der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, so findet die Entwickelung von Kohlensäuregas und von Kohlenoxydgas schon in der Kälte statt, wenn das oxalsaure Salz trocken ist, oder die Oxalsäure durch Verwitterung einen Theil ihres Krystallisationswassers verloren hat.

Durch's Glühen werden alle oxalsauren Salze zersetzt, aber auf verschiedene Weise. Die neutralen Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Verbindungen, während Kohlenoxydgas entweicht. Geschieht das Glühen in einer kleinen Retorte, so brennt daher

das sich entwickelnde Gas mit blauer Flamme, wenn es angezündet wird. Das als Rückstand bleibende kohlensaure Salz sollte eigentlich von weifser Farbe sein; es hat aber immer, wenn auch das oxalsaure Salz von der gröfsten Reinheit war, eine gräuliche Farbe; dies liegt entweder daran, dafs es nicht möglich ist, das oxalsaure Salz von der gröfsten Reinheit darzustellen, oder vielleicht daran, dafs ein kleiner Theil des Kohlenoxydgases bei seiner Entwickelung einen Theil seines Kohlengehaltes verliert. Beim Glühen von unreinen oxalsauren alkalischen Salzen, wie z. B. von dem im Handel vorkommenden Kleesalz, ist der Rückstand oft schwarz. — Wird bei dem Glühen der oxalsauren Kalkerde eine sehr starke Hitze angewandt, so verliert die als Rückstand bleibende kohlensaure Kalkerde einen Theil ihrer Kohlensäure.

Die sauren Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Salze, während ein Gemenge von vielem Kohlenoxydgas mit wenig Kohlensäuregas entweicht.

Das oxalsaure Ammoniak giebt beim Erhitzen, aufser Wasser, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas, Cyangas, noch einen besonderen Körper, das Oxamid, welcher flüchtig und im Wasser nur wenig auflöslich ist.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Basen, die sich entweder gar nicht mit Kohlensäure verbinden können, oder deren kohlensaure Verbindungen durch's Glühen sehr leicht ihre Kohlensäure verlieren, werden durch's Glühen so zersetzt, dafs die Basen allein zurückbleiben, während gleiche Volume von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entweichen. Von dieser Art sind die Verbindungen der Oxalsäure mit der Talkerde, der Thonerde, dem Manganoxydul, Chromoxyd, der Titansäure u. s. w.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche durch Kohlenoxyd reducirt werden,

zersetzen sich beim Glühen auf die Weise, dafs regulinisches Metall zurückbleibt, während nur Kohlensäuregas entweicht. Dies ist der Fall bei den Verbindungen der Oxalsäure mit dem Eisenoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Doch ist in den meisten Fällen diese Zersetzung nicht ganz vollständig.

Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze zeichnen sich im festen Zustande durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, und in ihren Auflösungen durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde so aus, dafs sie nicht mit andern Substanzen verwechselt werden können.

Kohle und Sauerstoff, in Verbindung mit Wasserstoff, bilden eine grofse Reihe von Säuren, welche man stickstofffreie organische Säuren zu nennen pflegt. Diese liefern mit Basen Salze, welche sich von andern, durch unorganische Säuren gebildete Salze, vorzüglich dadurch unterscheiden, dafs sie beim Erhitzen in einer kleinen Retorte flüchtige Destillations-Producte, wie andere stickstofffreie organische Substanzen, geben, und dabei einen Rückstand hinterlassen, der freie Kohle enthält, und daher schwarz gefärbt ist.

Die Zahl dieser organischen Säuren ist ziemlich bedeutend, und eine gewisse Zahl noch nicht vollständig hinsichtlich ihrer Eigenschaften gekannt, da sie bisher in zu kleinen Mengen dargestellt, oder in den in der Natur vorkommenden Substanzen gefunden worden sind.

Da alle diese stickstofffreien organischen Säuren aus denselben Bestandtheilen, nur in verschiedenen Verhältnissen bestehen, so ist die Unterscheidung derselben durch Reagentien, besonders wenn man nur geringe Mengen untersuchen kann, wie dies häufig der Fall ist, sehr schwer und in vielen Fällen unmöglich. Nur durch Untersuchun-

gen über die Sättigungs-Capacität, und durch eine quantitative Elementaranalyse kann man mit Sicherheit die verschiedenen organischen Säuren von einander unterscheiden. Wie diese Untersuchungen anzustellen sind, wird am Ende des zweiten Bandes dieses Werkes gezeigt werden.

Einige von diesen organischen Säuren indessen kommen häufiger als andere bei chemischen Untersuchungen vor, da sie theils in technischer, theils in wissenschaftlicher Hinsicht von grofser Wichtigkeit sind. Sie kommen theils im Handel vor, theils erzeugen sie sich bei vielen chemischen Processen; man kann also gröfsere Mengen von ihnen zu einer chemischen qualitativen Untersuchung erhalten.

Nur von diesen Säuren soll im Folgenden in der Kürze das Verhalten gegen Reagentien, und die Art, wie man sie durch dieselben von einander unterscheiden kann, angeführt werden. Man kann sie in zwei Abtheilungen bringen, in solche, welche nicht ohne zersetzt zu werden sich durch's Erhitzen verflüchtigen lassen, und in solche, welche durch's Erhitzen vollständig, oder fast vollständig ohne Zersetzung verflüchtigt werden können.

1. Nicht flüchtige organische Säuren.

Im freien Zustande, nur mit Wasser verbunden, schwärzen sie sich stark, wenn sie erhitzt werden, und hinterlassen nach dem Glühen in einem Reagensgläschen einen bedeutenden Rückstand von freier Kohle. Eben so werden beim Erhitzen die Salze dieser Säuren bedeutend geschwärzt. Die Salze derselben mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde, werden durch's Erhitzen in Gemenge von kohlensauren Salzen und freier Kohle verwandelt.

Wird die wäfsrige Auflösung dieser nicht flüchtigen organischen Säuren mit einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes versetzt, so kann aus dieser, vermittelst Am-

moniaks oder anderer auflöslicher reiner oder kohlensaurer Basen, das Eisenoxyd nicht gefällt werden; die Auflösung bleibt vollkommen klar. In dieser entsteht nur dann ein Niederschlag von Eisenoxyd, wenn man die nicht flüchtige organische Säure in nicht gehöriger Menge hinzugefügt hat. Eben so wird durch die Gegenwart der nicht flüchtigen organischen Säuren die Fällung der Thonerde und sehr vieler Metalloxyde vermittelst Alkalien verhindert; nur gehört dazu eine gröfsere Menge der nicht flüchtigen organischen Säure, als zur Verhinderung der Fällung des Eisenoxyds nöthig ist. Die Gegenwart der Metalloxyde, wenn in ihren Auflösungen nicht flüchtige organische Säuren enthalten sind, kann vorzüglich nur durch Schwefelwasserstoff, oder nach Sättigung der Auflösung vermittelst Ammoniaks, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak erkannt werden. Um die Gegenwart der Thonerde unter diesen Umständen zu finden, mufs die Auflösung abgedampft, und um die organische Säure zu zerstören, die abgedampfte Masse geglüht werden, worauf man, nach Behandlung des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure, die Thonerde in der Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien finden kann (S. 49.).

a) Weinsteinsäure. $4C + 4H + 5O$.

Im wasserhaltigen Zustande krystallisirt die Weinsteinsäure in grofsen Krystallen, die an der Luft sich nicht verändern, und ihren Wassergehalt nicht verlieren. Sie ist im Wasser sehr leicht löslich; auch in Alkohol löst sie sich leicht.

Die Weinsteinsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im neutralen Zustande weit auflöslicher sind, als im sauren. Die sauren alkalischen Salze werden durch mehr hinzugesetzte Weinsteinsäure nicht löslicher; auch Essigsäure und andere organische Säuren befördern ihre Löslichkeit nicht, wohl aber werden sie durch starke unorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure,

Salpetersäure, und selbst auch durch Oxalsäure aufgelöst. Die Verbindungen der Weinsteinsäure mit den alkalischen Erden sind unlöslich oder schwerlöslich, werden aber durch einen Ueberschufs von Weinsteinsäure leicht gelöst. Dasselbe findet auch bei den Verbindungen mit den meisten Metalloxyden statt; nur mit den Metalloxyden, die sehr schwache Basen sind, bildet die Weinsteinsäure sehr leicht auflösliche, zerfliefsliche Salze.

Das Verhalten der Weinsteinsäure gegen Kaliauflösungen, das für dieselbe sehr charakteristisch ist, ist schon S. 4. erörtert worden. Zur Entdeckung kleiner Mengen von Weinsteinsäure passen übrigens Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali nicht gut, da durch eine kleine überschüssige Quantität von diesen keine Fällung von zweifach weinsteinsaurem Kali entsteht. Am besten eignen sich zur Entdeckung kleiner Mengen von Weinsteinsäure in der Kälte gesättigte Auflösungen von Chlorkalium, von salpetersaurem und neutralem schwefelsauren Kali, von denen man, wenn auch ein Uebermaafs derselben zur Auflösung der Weinsteinsäure hinzugefügt wird, doch einen Absatz von zweifach weinsteinsaurem Kali erhält, wenn nicht die Menge der Flüssigkeit dadurch so vermehrt wird, dafs das gebildete saure weinsteinsaure Kali aufgelöst wird.

Dafs das saure weinsteinsaure Kali in Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien, so wie in starken Säuren auflöslich ist, ist schon S. 4. angeführt worden. — Durch eine Auflösung von zweifach schwefelsaurem Kali entsteht in Auflösungen von Weinsteinsäure, diese mögen in kleiner oder in gröfserer Menge zu jenen hinzugefügt werden, kein Absatz von zweifach weinsteinsaurem Kali, oder in einigen Fällen, wenn viel Weinsteinsäure mit sehr wenig saurem schwefelsauren Kali vermischt wird, nur ein höchst unbedeutender. In auflöslichen neutralen weinsteinsauren Salzen hingegen erzeugt sich durch eine Auflösung von saurem schwefel-

sauren Kali ein Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali, doch darf jene nicht in einem Uebermaafse hinzugefügt werden, weil dieses dann aufgelöst wird.

Eine Auflösung von Chlorcalcium, oder von einem andern auflöslichen Kalkerdesalze, bringt in der Auflösung der Weinsteinsäure keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen, hervor. Wird die Säure indessen durch eine Base, z. B. durch Ammoniak, gesättigt, so entsteht eine starke weifse Fällung von weinsteinsaurer Kalkerde. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt auch nach sehr langem Stehen keine Trübung in einer Auflösung von Weinsteinsäure. — Kalkwasser in solcher Menge zu einer geringen Menge von Weinsteinsäure gesetzt, dafs ersteres vorwaltet und das Lackmuspapier dadurch gebläut wird, bringt sogleich in der Kälte einen Niederschlag von weinsteinsaurer Kalkerde hervor, der sich in einer geringen Menge einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, aber nicht in reinem Ammoniak, vollständig auflöst. Auch wenn das Kalkwasser mit einem gleichen Volumen von Wasser verdünnt worden ist, entstehen diese Erscheinungen.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Weinsteinsäure gesetzt, und darauf Kalilösung, so wird bei einem geringen Zusatze derselben bei gewöhnlicher Temperatur weinsteinsaure Kalkerde gefällt, aber durch einen Ueberschufs der Kaliauflösung wird dieselbe vollständig aufgelöst; die Flüssigkeit bleibt klar. Wird sie indessen dann erhitzt, so trübt sie sich stark, durch Ausscheidung von weinsteinsaurer Kalkerde, und bei bedeutenden Mengen kann die Flüssigkeit durch's Kochen zu einer Gallerte erstarren. Nach dem Erkalten verschwindet der Niederschlag vollständig, und die Flüssigkeit ist so klar, wie vor dem Erhitzen. Man kann diese Erscheinung mit derselben Flüssigkeit so oft wiederholen, wie man will.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt in einer Auflösung von Weinsteinsäure sogleich einen starken Niederschlag von weinsteinsaurem Bleioxyd, der auch in sehr vielem Wasser nicht auflöslich ist. Durch hinzugesetztes Ammoniak wird er leicht und vollständig gelöst.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird eine Auflösung von Weinsteinsäure nicht eher getrübt, als bis so viel Ammoniak hinzugefügt worden ist, dafs die Säure gesättigt ist. Dann entsteht ein weifser Niederschlag von weinsteinsaurem Silberoxyd. In einem Ueberschusse von Ammoniak ist dasselbe leicht löslich. Durch eine Auflösung von neutralem weinsteinsauren Kali entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag von weinsteinsaurem Silberoxyd, der durch's Kochen vollständig zu metallischem Silber reducirt wird, was bei der durch weinsteinsauren Ammoniak erzeugten Fällung nicht in diesem Maafse der Fall ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sogleich durch Weinsteinsäureauflösung ein weifser Niederschlag bewirkt.

Freie Weinsteinsäure reducirt eine Goldchloridauflösung nicht, auch selbst nicht durch's Kochen. Durch sehr langes Stehen wird nur eine unbedeutende Menge von Gold von gelber Farbe abgeschieden. Wenn indessen ein Ueberschufs von Kaliauflösung hinzugefügt wird, so wird sogleich das Gold als ein schwarzer, fein zertheilter Niederschlag gefällt.

Uebergiefst man die Krystalle der Weinsteinsäure, oder eines weinsteinsauren Salzes, mit concentrirter Schwefelsäure, so erfolgt selbst nach langer Zeit in der Kälte keine Färbung. Die Schwefelsäure löst endlich die Weinsteinsäure auf, bleibt aber farblos. Durch's Erhitzen wird indessen die Schwefelsäure sogleich gebräunt, und endlich unter Entwickelung von schweflichter Säure ganz dunkelschwarz gefärbt. — Rauchende Schwefelsäure

löst in der Kälte die Krystalle der Weinsteinsäure ebenfalls nach längerem Stehen und Umrühren auf, und färbt sich nach längerer Zeit in der Kälte sehr schwach bräunlich. Erhitzt man die Säure, so färbt sie sich, doch langsamer als es unter gleichen Umständen bei der nicht rauchenden Schwefelsäure der Fall ist, braun, entwickelt einen Geruch nach schweflichter Säure und wird endlich schwarz. Werden hingegen weinsteinsaure Salze mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, so wird die Säure nicht gebräunt, sondern bleibt farblos.

Wird Weinsteinsäure erhitzt, so schmilzt sie bei der ersten Einwirkung der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerer Hitze sich bräunt, und endlich unter Ausstofsung sehr stechender Dämpfe sich verkohlt. Der Geruch der stechenden Dämpfe ist dem sehr ähnlich, der bei Erhitzung des Zuckers entsteht. Die Kohle, welche zurückbleibt, ist bedeutend. Mehrere weinsteinsaure Salze, welche ein Metalloxyd zur Base haben, entwickeln beim Erhitzen ebenfalls einen Geruch nach gebranntem Zucker, doch ist dieser weit schwächer, als der, welcher durch Erhitzung der Säure entsteht. Beim Erhitzen der alkalischen Salze der Weinsteinsäure kann der Geruch nach gebranntem Zucker nicht bemerkt werden.

Das Verhalten der Weinsteinsäure gegen Kaliauflösungen, und selbst auch das der weinsteinsauren Kalkerde gegen Kaliauflösung zeichnet die Weinsteinsäure besonders aus, so dafs sie mit andern Säuren, von denen bisher geredet worden, nicht verwechselt werden kann. Auch der eigenthümliche Geruch, der bei Zerstörung dieser Säure durch's Erhitzen entsteht, ist für sie charakteristisch.

b) Traubensäure. $4C + 4H + 5O$.

Die Traubensäure bildet im wasserhaltigen Zustande Krystalle, welche durch mäfsige Erhitzung zu einem wei-

fsen Pulver zerfallen und die Hälfte ihres Wassergehalts verlieren. Durch's Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die Krystalle keine Veränderung. Im Wasser und im Alkohol ist diese Säure weniger löslich, als die Weinsteinsäure.

Wie die Weinsteinsäure, bildet die Traubensäure mit den Alkalien Salze, die im neutralen Zustande weit auflöslicher sind, als im sauren. Die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind unlöslich und schwerlöslich, werden aber durch einen Ueberschufs von Traubensäure gelöst.

Kaliauflösungen verhalten sich gegen die Traubensäure sehr ähnlich, wie gegen Weinsteinsäure (S. 4. und 379.). Der Niederschlag von zweifach traubensaurem Kali entsteht unter denselben Bedingungen, wie der des zweifach weinsteinsauren Kali's, nur schneller, weil ersterer bedeutend schwerlöslicher ist, als letzterer. Zur Entdeckung kleiner Mengen von Traubensäure wählt man am besten in der Kälte gesättigte Auflösungen von Chlorkalium, salpetersaurem oder neutralem schwefelsauren Kali, von denen man selbst ein Uebermaafs zur Auflösung der Traubensäure hinzufügen kann. Das saure traubensaure Kali ist, wie das saure weinsteinsaure Kali, in Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien löslich, so wie auch in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure; daher entsteht in Auflösungen von Traubensäure keine Ausscheidung von saurem traubensauren Kali durch eine Auflösung von zweifach schwefelsaurem Kali; wohl aber in auflöslichen neutralen traubensauren Salzen, wenn jene Auflösung nicht in einem zu grofsen Uebermaafse hinzugefügt wird.

In einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium wird durch eine Auflösung von Traubensäure fast sogleich ein starker Niederschlag von traubensaurer Kalkerde hervorgebracht; in einer verdünnten erfolgt dieser erst nach einiger Zeit. In einer Auflösung von schwe-

felsaurer Kalkerde erzeugt Traubensäure sogleich keine Fällung; aber schon nach einer Viertelstunde fängt die Auflösung an sich zu trüben, und nach längerer Zeit setzt sich ein Niederschlag von traubensaurer Kalkerde ab. Kalkwasser in einem Ueberschusse zu einer Auflösung von Traubensäure gesetzt, so daſs die Flüssigkeit das Lackmuspapier bläuet, bringt sogleich in der Kälte einen Niederschlag von traubensaurer Kalkerde hervor, der in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak beinahe unlöslich ist; es gehört wenigstens eine sehr bedeutende Menge dieser Auflösung dazu, um einen Theil des Niederschlages aufzulösen.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Traubensäure gesetzt, und sogleich darauf Kalilösung, so schlägt sich traubensaure Kalkerde nieder, von welcher ein groſses Uebermaaſs von Kalilösung viel, aber nicht alles auflöst. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Traubensäure von der Weinsteinsäure.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht durch eine Auflösung von Traubensäure sogleich ein dicker, weiſser Niederschlag von traubensaurem Bleioxyd, der in freiem Ammoniak leicht auflöslich ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch eine Auflösung von Traubensäure sogleich keine Fällung, nach einiger Zeit scheidet sich indessen etwas traubensaures Silberoxyd aus, das als ein starker, weiſser Niederschlag fällt, wenn die freie Säure mit Ammoniak gesättigt wird. In einem Uebermaaſse von Ammoniak ist es löslich.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht durch Traubensäure sogleich eine weiſse Fällung von traubensaurem Quecksilberoxydul.

Gegen eine Goldchloridauflösung verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure (S. 381.).

Uebergieſst man die Krystalle der Traubensäure, oder eines traubensauren Salzes, mit concentrirter Schwefel-

felsäure, so löst diese etwas Traubensäure auf; es erfolgt indessen auch nach längerer Zeit in der Kälte keine Färbung. Erhitzt verhält sich die Schwefelsäure gegen Traubensäure wie gegen Weinsteinsäure (S. 381.). — Rauchende Schwefelsäure färbt in der Kälte die Traubensäure selbst in langer Zeit nicht, oder doch äufserst schwach braun. Erhitzt entwickelt sie einen Geruch von schweflichter Säure, bleibt aber dabei ganz farblos, was ein charakteristisches Unterscheidungsmittel der Traubensäure von der Weinsteinsäure ist. Eben so verhalten sich die traubensauren Salze.

Beim Erhitzen verhalten sich die Traubensäure und deren Salze sehr ähnlich der Weinsteinsäure und deren Salzen. Die Säure und mehrere metallische Salze derselben entwickeln denselben Geruch nach gebranntem Zucker, wie dies bei der Weinsteinsäure der Fall ist.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsteinsäure, mit welcher sie am leichtesten, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Kaliauflösungen, verwechselt werden kann, vorzüglich durch das Verhalten der durch Kalkwasser erzeugten Fällung gegen Chlorwasserstoff-Ammoniak, so wie durch das gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Von der Oxalsäure, welcher sie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen schwefelsaure Kalkerdeauflösung ähnlich ist, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen und gegen concentrirte Schwefelsäure. Die traubensauren Salze unterscheiden sich ebenfalls hierdurch wesentlich von den oxalsauren.

c) Citronensäure. 4C + 4H + 4O.

Die Citronensäure kann im freien Zustande verschiedene Mengen von Wasser enthalten, und kann dann theils als grofse Krystalle, oder als eine nicht krystallinische Masse erhalten werden. Die Säure im reinen Zustande

bleibt an der Luft unverändert und zerfliefst nicht. Sie ist im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Mit Alkalien bildet sie auflösliche Salze, die durch einen Ueberschufs von Säure nicht schwerlöslicher werden. Mit den alkalischen Erden und den meisten Metalloxyden bildet sie schwer- oder unlösliche, mit den Metalloxyden hingegen, welche schwache Basen sind, leichtlösliche Verbindungen.

Kaliauflösungen scheiden unter keinen Verhältnissen schwerlösliche Niederschläge aus Auflösungen von Citronensäure und auflöslichen citronensauren Salzen aus.

In einer Auflösung von Chlorcalcium bewirkt eine Auflösung von Citronensäure keine Fällung. Wird die Säure durch Ammoniak gesättigt, so entsteht ein Niederschlag von citronensaurer Kalkerde, wenn die Auflösungen nicht sehr verdünnt sind. In etwas mehr verdünnten Auflösungen entsteht in der Kälte sogleich kein Niederschlag; durch langes Stehen setzt sich nach einigen Stunden ein Niederschlag von citronensaurer Kalkerde ab, der im Anfange unbedeutend ist, sich aber nach längerer Zeit vermehrt. Wenn man indessen unmittelbar, nachdem man die Auflösungen in der Kälte vermischt und keine Fällung erhalten hat, das Ganze kocht, so wird dadurch plötzlich die ganze Menge der citronensauren Kalkerde gefällt. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt auch nach langem Stehen keine Fällung mit einer Auflösung von Citronensäure, auch wenn das Ganze gekocht wird. — Kalkwasser zu einer Auflösung von Citronensäure gesetzt, so dafs Lackmuspapier gebläut wird, bringt in der Kälte nur dann eine sehr geringe Fällung hervor, wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind und ein sehr grofses Uebermaafs von Kalkwasser vorhanden ist. Wird indessen das Kalkwasser mit der Citronensäure gekocht, so trübt sich das Ganze stark und setzt einen bedeutenden Niederschlag von citronensaurer Kalkerde ab, von welchem der gröfste Theil

sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Es ist indessen, um diese Erscheinung hervorzubringen, nothwendig, dafs das Uebermaafs des Kalkwassers bedeutend ist. Ist dies nicht der Fall, hat man nur so viel Kalkwasser angewandt, dafs die Säure nur ein wenig übersättigt ist, doch so, dafs Lackmuspapier dadurch schon ziemlich stark gebläut werden kann, so erhält man weder in der Kälte, noch durch's Kochen eine Fällung von citronensaurer Kalkerde. Ist der Ueberschufs des Kalkwassers ein wenig bedeutender, so entsteht in der Kälte keine Trübung; durch's Kochen erzeugt sich ein Niederschlag von citronensaurer Kalkerde, der durch's Erkalten vollständig verschwindet. Durch neues Kochen wird er wieder hervorgebracht und verschwindet wiederum durch's Erkalten; eine Erscheinung, die so oft wiederholt werden kann, bis ein grofser Theil der Kalkerde im Kalkwasser durch den Einflufs der atmosphärischen Luft in kohlensaure Kalkerde verwandelt worden ist.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Citronensäure gesetzt, und darauf Kalilösung, so erfolgt eine Fällung von citronensaurer Kalkerde, die durch's Kochen nicht verändert wird.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Citronensäure sogleich ein starker Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd erzeugt, der in Ammoniak schwer auflöslich ist. Am leichtesten ist er darin auflöslich, wenn ein bedeutender Ueberschufs von Citronensäure angewandt wurde.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Citronensäure nicht getrübt. Wird die Säure mit Ammoniak gesättigt, so fällt ein weifser Niederschlag von citronensaurem Silberoxyd, der in einem Ueberschusse von Ammoniak auflöslich ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht sogleich durch Citronensäure ein weifser Niederschlag von citronensaurem Quecksilberoxydul.

Gegen eine Goldchloridauflösung verhält sich die Citronensäure wie Weinsteinsäure (S. 381.).

Durch concentrirte Schwefelsäure werden in der Kälte die Citronensäure und die citronensauren Salze aufgelöst, ohne sich selbst nach längerer Zeit zu färben. Beim Schütteln wird die Säure blasig und schäumt durch sich entwickelndes Gas. Beim Erhitzen vermehrt sich dieses Schäumen bedeutend; das entweichende Gas brennt angezündet wie Kohlenoxydgas mit blauer Flamme; die Schwefelsäure färbt sich aber dabei nicht, und es entwickelt sich kein Geruch nach schweflichter Säure. Nur nach längerem Kochen wird die Säure braun, endlich schwarz, und entwickelt dann schweflichte Säure. — Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte die Citronensäure ohne Erzeugung von Blasen auf und bleibt dabei ungefärbt. Durch's Erhitzen wird ebenfalls ein mit blauer Flamme brennendes Gas entwickelt. Nach langem Kochen färbt sich die Schwefelsäure unter Entwickelung von schweflichter Säure schwarz.

Beim Erhitzen schmilzt die Citronensäure zu einer farblosen Flüssigkeit, färbt sich darauf braun und schwarz unter Ausstofsung sehr stechender saurer Dämpfe, die aber nicht denen des gebrannten Zuckers, hinsichtlich des Geruchs, ähnlich sind. Die Kohle, welche nach dem Erhitzen zurückbleibt, ist nicht so bedeutend, wie bei der Weinsteinsäure.

Die Citronensäure im freien Zustande läfst sich besonders leicht durch ihr Verhalten zum Kalkwasser, und in ihren Salzen durch ihr Verhalten gegen Chlorcalcium erkennen. Von der Weinsteinsäure und Traubensäure kann sie auch durch Kalilösungen unterschieden werden.

d) Aepfelsäure. $4C + 4H + 4O$.

Sie kann schwer im krystallisirten Zustande dargestellt werden; man erhält sie gewöhnlich als körnig kry-

Digitized by Google

stallinische Masse. An der Luft zerfliefst sie leicht durch Anziehung von Wasser, und bildet dann einen Syrup. In Wasser und auch in Weingeist ist die Säure leicht auflöslich.

Mit den Alkalien bildet sie leicht auflösliche Salze, die durch einen Säureüberschufs nicht schwerlöslich werden. Auch mit den meisten andern Basen bildet sie auflösliche Verbindungen.

Kaliauflösungen bringen in Auflösungen von Aepfelsäure und von auflöslichen äpfelsauren Salzen unter keinen Umständen schwerlösliche Niederschläge hervor.

Eine Auflösung von Chlorcalcium wird von einer Auflösung von Aepfelsäure nicht getrübt, auch dann nicht, wenn die Säure durch Ammoniak gesättigt wird. Fügt man dann indessen Alkohol zu der Flüssigkeit, so wird die äpfelsaure Kalkerde als ein weifser Niederschlag ausgeschieden. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde und auch selbst Kalkwasser, letzteres im Ueberschusse, zu einer Auflösung von Aepfelsäure gesetzt, bringen keine Fällungen hervor.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt die Auflösung von Aepfelsäure sogleich eine starke Fällung von äpfelsaurem Bleioxyd, die durch Kochen der Flüssigkeit zusammenbackt und zähe wird wie ein Harz, das mit kochendem Wasser behandelt worden ist. In mehr freier Aepfelsäure wird der Niederschlag wieder gelöst, aus dieser Auflösung indessen gefällt, wenn die freie Säure mit Ammoniak gesättigt wird. Noch mehr hinzugefügtes Ammoniak löst indessen den Niederschlag vollständig auf.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch eine Auflösung von Aepfelsäure nicht getrübt. Wird die freie Säure mit Ammoniak gesättigt, so entsteht ein weifser Niederschlag von äpfelsaurem Silberoxyd, der nach einiger Zeit schon in der Kälte schwärzlich oder grau wird. In mehr hinzugefügtem Ammoniak ist er leicht auflöslich.

Digitized by Google

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch eine Auflösung von Aepfelsäure sogleich ein weifser Niederschlag von äpfelsaurem Quecksilberoxydul erzeugt.

Goldchloridauflösung verhält sich gegen eine Auflösung von Aepfelsäure wie gegen Weinsteinsäure (S. 381.).

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch Aepfelsäure und äpfelsaure Salze in der Kälte nicht braun. Nach längerem Erhitzen wird sie unter Entwickelung eines Geruchs von schweflichter Säure braun und schwarz. — Rauchende Schwefelsäure löst die Aepfelsäure und äpfelsauren Salze in der Kälte auf, ohne sich zu färben. Auch erhitzt färbt sie sich nicht, entwickelt auch nach langem Kochen keinen Geruch nach schweflichter Säure und bleibt farblos. Dies unterscheidet die Aepfelsäure von der Citronensäure (S. 388.).

Beim Erhitzen schmilzt die Aepfelsäure, färbt sich und entwickelt stechende saure Dämpfe, welche aber nicht nach gebranntem Zucker riechen.

Die Aepfelsäure unterscheidet sich besonders durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser und Chlorcalcium von den organischen Säuren, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist.

e) Milchsäure. $6C + 10H + 5O$.

Sie kann nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden, sondern bildet im concentrirtesten Zustande einen Syrup, der sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol auflöst.

Die Milchsäure bildet mit Basen Salze, von denen die meisten im Wasser und auch im Alkohol auflöslich sind. Die alkalischen Salze sind schwer krystallisirbar.

In Kaliauflösungen bringen Auflösungen der

Milchsäure und der milchsauren Salze unter keinen Umständen schwerlösliche Niederschläge hervor.

Eben so wenig werden letztere durch Auflösungen von Chlorcalcium oder anderer Kalkerdesalzauflösungen, auch wenn Ammoniak hinzugefügt wird, getrübt. Auch Kalkwasser bringt, wenn es mit der Auflösung der Milchsäure gekocht wird, damit keine Fällung hervor.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd trübt ebenfalls die Auflösung der Milchsäure nicht. Auch in der Auflösung der milchsauren Salze wird dadurch keine Fällung erzeugt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch eine Auflösung von Milchsäure nicht gefällt, doch leicht, besonders beim Erhitzen, schwärzlich durch reducirtes Silber. Auch wenn die freie Säure durch Ammoniak gesättigt wird, wird kein Niederschlag bewirkt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sogleich, wenigstens in einer nicht zu verdünnten Auflösung der Milchsäure, eine weifse Fällung von milchsaurem Quecksilberoxydul.

Goldchloridauflösung wird nicht durch Milchsäure reducirt, auch nicht wenn sie damit gekocht wird. Nach dem Zusatze von Kalilösung im Ueberschusse wird nach längerer Zeit reducirtes Gold als schwarzes Pulver gefällt.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in einer Auflösung von Milchsäure keine sichtliche Veränderung hervor, auch dann nicht, wenn die freie Säure durch Ammoniak gesättigt wird, oder wenn die neutrale Eisenoxydauflösung zu der Auflösung eines neutralen milchsauren Salzes gesetzt wird; die Flüssigkeit nimmt auch keine blutrothe Farbe an, wie dies unter gleichen Umständen bei Auflösungen essigsaurer und ameisensaurer Salze der Fall ist. — Wird, nachdem Milchsäure zu einer Auflösung von Eisenoxyd hinzugefügt worden ist, ein Ueberschufs von Ammoniak hinzugesetzt, so

Digitized by Google

wird das Eisenoxyd durch dasselbe im Anfange nicht gefällt. Durch dieses Verhalten zeigt sich die Milchsäure den andern nicht flüchtigen Säuren ähnlich. Es wird indessen eine bei weitem gröfsere Menge von Milchsäure erfordert, um eine gewisse Menge von Eisenoxyd durch Ammoniak unfällbar zu machen, als Weinstein-, Trauben-, Citronen- oder Aepfelsäure dazu gehört, und auch, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Milchsäure hinzugefügt hat, wird nach sehr langer Zeit (nach einigen Wochen) Eisenoxyd als Niederschlag aus einer in den ersten Tagen ganz klaren Flüssigkeit abgesetzt. Hat man Milchsäure zu einer Eisenoxydauflösung in geringerer Menge gesetzt, als nöthig ist, um durch ihre Gegenwart das Eisenoxyd unfällbar durch Ammoniak zu machen, und setzt zu einer solchen Auflösung Ammoniak, so bleibt die Auflösung klar, und es scheidet sich das Eisenoxyd durch den Ueberschufs des Ammoniaks erst nach vielen Stunden aus. — Durch dieses Verhalten gegen eine Eisenoxydauflösung nähert sich die Milchsäure sehr dem Verhalten der flüchtigen Säuren gegen Eisenoxydauflösung.

Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich mit der concentrirten Milchsäure stark, bräunt und schwärzt sich unter Ausstofsung eines brennbaren Gases. — Rauchende Schwefelsäure erwärmt sich noch stärker, und schwärzt sich ebenfalls unter Entwickelung eines brennbaren Gases.

Beim Erhitzen schmilzt die Milchsäure; sie kann durch stärkeres Erhitzen nicht, ohne dafs nicht ein grofser Theil derselben zerstört wird, verflüchtigt werden. Sie hinterläfst als Rückstand eine bedeutende Menge von Kohle. Die flüchtige Säure, welche bei höherer Temperatur aus der Milchsäure gebildet wird, hat, hinsichtlich der Zusammensetzung, in so fern Aehnlichkeit mit letzterer, als sie 1 Atom Wasser weniger enthält, als die Milchsäure in den wasserfreien milchsauren Salzen. Die Auflösung die-

Digitized by Google

ser flüchtigen Säure verhindert durchaus nicht (wie alle andere flüchtige Säuren), die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak; das Eisenoxyd wird aus einer Auflösung, die diese flüchtige Säure enthält, schnell durch Ammoniak gefällt und setzt sich bald ab. — Die milchsauren Salze schwärzen sich bedeutend, wenn sie erhitzt werden.

Die Milchsäure hat die meiste Aehnlichkeit mit der Aepfelsäure, von welcher sie sich indessen wesentlich durch ihr Verhalten gegen essigsaures Bleioxyd unterscheidet.

2. Flüchtige organische Säuren.

Im freien Zustande, nur mit Wasser verbunden, verflüchtigen sich die, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, vollständig, ohne eine bedeutende Menge von Kohle zu hinterlassen. Diejenigen von ihnen, welche in fester Gestalt erhalten werden können, hinterlassen beim Erhitzen beim Ausschluſs der Luft oft eine sehr geringe Menge Kohle, besonders wenn sie nicht ganz rein sind. Die Menge dieser Kohle ist indessen in allen Fällen bei weitem unbedeutender, als die, welche durch's Erhitzen der nicht flüchtigen organischen Säuren entsteht. — Die Salze dieser Säuren mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde werden durch's Erhitzen in kohlensaure Salze, gemengt mit freier Kohle, verwandelt; beim vorsichtigen Erhitzen kann in manchen Fällen die Menge der freien Kohle sehr gering sein und fast ganz fehlen. — Wird zu der Auflösung dieser Säuren, oder zu der ihrer auflöslichen Salze, eine Eisenoxydauflösung hinzugefügt, so kann die ganze Menge des Eisenoxyds derselben gefällt werden, wenn man einen Ueberschuſs von Ammoniak, oder von einer andern auflöslichen Base hinzufügt. Dasselbe ist auch der Fall, wenn statt der Eisenoxydauflösung eine Auflösung von

Digitized by Google

Thonerde, oder von anderen Metalloxyden angewandt wird.

a) Bernsteinsäure. $4C + 4H + 3O$.

Die Bernsteinsäure kann in ihrem reinen Zustand in grofsen Krystallen erhalten werden. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, in warmem hingegen weit leichter; aus der warmen concentrirten Auflösung scheidet sich durch's Erkalten ein grofser Theil der aufgelösten Säure krystallinisch ab. Auch im Alkohol ist sie auflöslich, aber fast unauflöslich im Terpenthinöl. Erhitzt brennt sie mit blauer, nicht rufsiger Flamme.

Die Bernsteinsäure bildet mit den meisten Basen auflösliche Salze. Mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, bildet sie schwer- oder unlösliche Verbindungen; sie zeigt also in dieser Hinsicht das entgegengesetzte Verhalten wie die nicht flüchtigen organischen Säuren.

In einer Auflösung von Chlorcalcium wird keine Fällung durch eine Auflösung der Bernsteinsäure hervorgebracht, auch nicht, wenn die freie Säure durch Ammoniak gesättigt wird. Eben so wenig wird durch ein anderes Kalkerdesalz, oder durch Kalkwasser, eine Trübung in Auflösungen der Bernsteinsäure erzeugt.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt in einer Auflösung von Bernsteinsäure eine Fällung von bernsteinsaurem Bleioxyd, die sowohl in mehr hinzugefügter freier Bernsteinsäure, als auch in einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd auflöslich ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch eine Auflösung von Bernsteinsäure keine Fällung. Nach längerer Zeit scheidet sich etwas bernsteinsaures Silberoxyd aus. Durch Sättigung der freien Säure mit Ammoniak entsteht sogleich ein weifser Niederschlag von bernsteinsaurem Silberoxyd, der durch mehr hinzugefügtes Ammoniak leicht aufgelöst wird.

Digitized by Google

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht in einer Auflösung von Bernsteinsäure sogleich ein weifser Niederschlag von bernsteinsaurem Quecksilberoxydul.

Eine Goldchloridauflösung wird durch eine Auflösung von Bernsteinsäure nicht reducirt, auch nicht durch's Erhitzen. Setzt man einen Ueberschufs von Kalihydratauflösung hinzu, so wird auch in diesem Falle noch keine Reduction, selbst nicht durch's Erhitzen, bewirkt: erst nach langer Zeit setzt sich ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Golde ab.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt, wenigstens nach einiger Zeit, in einer Auflösung von Bernsteinsäure eine zimmetbraune, voluminöse Fällung von bernsteinsaurem Eisenoxyd hervor, aber das Eisenoxyd kann nicht vollständig durch freie Bernsteinsäure gefällt werden. Wird indessen die Säure genau durch Ammoniak gesättigt, so wird der Niederschlag bedeutender, und die ganze Menge des Eisenoxyds als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt, wenn genug Bernsteinsäure vorhanden ist. Der Niederschlag ist im Wasser unlöslich. Werden neutrale Auflösungen von einem Eisenoxydsalze und einem bernsteinsauren Salze mit einander vermischt, so erzeugt sich jene Fällung sogleich. Durch freie Säuren wird der Niederschlag gelöst, durch überschüssiges Ammoniak wird das bernsteinsaure Eisenoxyd dunkler, minder voluminös und in reines Eisenoxydhydrat verwandelt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die reine Bernsteinsäure auf und bleibt dabei farblos. Durch Erhitzen wird sie erst nach längerem Kochen braun und schwarz, unter Entwickelung von schweflichter Säure. — Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte die reine Bernsteinsäure ebenfalls zu einer farblosen Auflösung auf. Nach längerem Kochen wird sie, unter Entwickelung von schweflichter Säure, braun und schwarz.

Digitized by Google

Selbst die reinste Bernsteinsäure hinterläfst nach dem Erhitzen Kohle, deren Menge zwar weit geringer ist, als die, welche nach dem Erhitzen nicht flüchtiger organischer Säuren zurückbleibt, aber doch etwas bedeutender ist, als die, welche bei der Verflüchtigung aller andern flüchtigen organischen Säuren entsteht.

Die Bernsteinsäure kann mit den organischen Säuren, von denen im Vorhergehenden gehandelt wurde, durch ihre Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen eine Eisenoxydauflösung leicht unterschieden werden. Sollte sie durch fremde Stoffe verunreinigt sein, so könnten diese Erkennungsmittel oft minder charakteristisch werden, indem dann bei Erhitzung der Säure ziemlich viel Kohle zurückbleibt, und die fremden Stoffe die Fällbarkeit des Eisenoxyds durch einen Ueberschufs von Ammoniak verhindern können. In diesem Falle unterscheidet sie sich von Weinstein-, Trauben- und Citronensäure durch ihr Verhalten gegen Chlorcalcium und Kalkwasser; von der Aepfelsäure durch das Verhalten derselben gegen essigsaures Bleioxyd, und durch die Eigenschaften des äpfelsauren Bleioxyds; von der Milchsäure ebenfalls durch das Verhalten gegen essigsaures Bleioxyd, und durch das gegen salpetersaures Silberoxyd.

b) Benzoësäure. $14\,C + 10\,H + 3\,O$.

Die Benzoësäure bildet krystallinische Blättchen, oder nach der Sublimation Nadeln von starkem Glanze. Im reinsten Zustande ist sie geruchlos, erhitzt schmilzt sie, stöfst Dämpfe aus, die stark zum Husten reizen, und brennt angezündet mit stark leuchtender rufsiger Flamme. In kaltem Wasser ist sie sehr schwerlöslich, in warmem Wasser löst sie sich in bei weitem gröfserer Menge; beim Erkalten der heifsen Auflösung scheidet sich der gröfste Theil der aufgelösten Säure krystallinisch aus. In Alkohol ist sie weit auflöslicher als im Wasser; eine gesät-

Digitized by Google

tigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchicht getrübt. In Terpenthinöl löst sie sich besonders durch's Erhitzen in sehr grofser Menge auf; beim Erkalten der Auflösung scheidet sich, wie aus der erkalteten wäfsrigen Auflösung, ein grofser Theil der Säure wieder aus.

Die Benzoësäure bildet mit den meisten starken Basen auflösliche Salze, die fast alle auflöslicher im Wasser sind, als die Säure selbst. Wird daher zu der Auflösung eines benzoësauren Salzes eine starke Säure gesetzt, die sich mit der Base des Salzes zu einer auflöslichen Verbindung verbindet, so wird der gröfste Theil der Benzoësäure als ein weifses Pulver ausgeschieden, mit der Flüssigkeit im Anfange eine Milch bildend. Diese Erscheinung ist für die benzoësauren Salze sehr charakteristisch. — Mit sehr schwachen Basen bildet die Benzoësäure Verbindungen, welche im Wasser schwer- oder unlöslich sind.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch eine in der Kälte gesättigte Auflösung der Benzoësäure keine Fällung bewirkt, wohl aber erzeugt sich ein, wiewohl nicht sehr bedeutender Niederschlag von benzoësaurem Bleioxyd, wenn die Säure durch Ammoniak gesättigt wird. In überschüssigem Ammoniak ist er nicht löslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt keine Fällung in einer Auflösung von Benzoësäure. Wird indessen die freie Säure durch Ammoniak gesättigt, so bildet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag von benzoësaurem Silberoxyd, der in einem Ueberschusse von Ammoniak leicht auflöslich ist.

Eine Goldchloridauflösung verhält sich gegen eine Auflösung von Benzoësäure auf eine ähnliche Weise, wie gegen Bernsteinsäure (S. 395.).

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in einer Auflösung von Benzoësäure eine volumi-

nöse isabellgelbe Fällung von benzoësaurem Eisenoxyd hervor. Wird die freie Säure genau durch Ammoniak gesättigt, so scheidet sich die ganze Menge des Eisenoxyds als benzoësaures Eisenoxyd aus, wenn genug Benzoësäure vorhanden ist. Der Niederschlag ist noch voluminöser, als der des bernsteinsauren Eisenoxyds. Werden neutrale Auflösungen eines benzoësauren Alkali's und eines Eisenoxydsalzes mit einander vermischt, so erzeugt sich dieser Niederschlag sogleich. Durch freie Säuren wird der Niederschlag sogleich zersetzt; er wird davon aufgelöst, aber zugleich scheidet sich Benzoësäure als eine weifse Fällung aus, was nur dann nicht der Fall ist, wenn die Menge des Niederschlags zu gering, und die der Flüssigkeit, aus welcher er gefällt worden ist, zu bedeutend ist, in welchem Falle die ausgeschiedene Benzoësäure aufgelöst bleibt. Durch überschüssiges Ammoniak wird das benzoësaure Eisenoxyd in reines Eisenoxydhydrat verwandelt, wird dunkler und minder voluminös.

Concentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte die Benzoësäure, wenn sie rein ist, nicht braun; auch durch's Erhitzen färbt sie sich nicht, und es wird keine schweflichte Säure entwickelt. — Eben so verhält sich rauchende Schwefelsäure gegen reine Benzoësäure. Ist die Benzoësäure nicht rein, so wird sie durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte braun gefärbt.

Reine Benzoësäure läfst sich vollständig sublimiren, und hinterläfst nur eine sehr geringe Spur von Kohle. Ist sie unrein, so ist diese bedeutender.

Die Benzoësäure wird besonders leicht erkannt durch ihre Flüchtigkeit, durch ihre leichte Auflöslichkeit in Alkalien, und besonders durch die Fällbarkeit der Benzoësäure aus ihren nicht gar zu verdünnten alkalischen Auflösungen, vermittelst Säuren, so wie durch das Verhalten gegen Eisenoxydauflösungen.

Digitized by Google

c) Essigsäure. $4C + 6H + 3O$.

Die Essigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im concentrirten Zustand einen sehr stechenden Geruch hat. Mit der zu ihrer Existenz nöthigen Menge Wasser verbunden, krystallisirt sie bei niedriger Temperatur. In Alkohol löst sie sich auf; sie ist vollständig flüchtig. Die Dämpfe der concentrirten Säure brennen angezündet mit blauer Flamme.

Die Essigsäure bildet mit den meisten Basen Salze, welche im Wasser und auch im Alkohol auflöslich sind. Auch das essigsaure Bleioxyd ist im Alkohol löslich. Nur sehr wenige neutrale essigsaure Salze sind schwerlöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch freie Essigsäure nicht getrübt, wohl aber wenn man die freie Säure mit Ammoniak sättigt, oder wenn die Auflösung eines neutralen essigsauren Salzes angewandt wird. Es bildet sich dann ein krystallinischer Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, der sich durch vieles Wasser und durch's Erhitzen auflöst, beim Erkalten der Flüssigkeit indessen wieder aus derselben herauskrystallisirt. In mehr hinzugefügtem Ammoniak ist er auflöslich. Durch Vermischen von Auflösungen neutraler essigsaurer Salze und salpetersauren Silberoxyds bildet sich, wenn beide nicht zu verdünnt sind, sogleich ein starker Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt sogleich in Essigsäure einen krystallinischen Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul hervor, der durch's Erhitzen der Flüssigkeit sich auflöst, durch's Erkalten aber wieder aus derselben herauskrystallisirt. Durch's Erhitzen wird ein Theil von Quecksilber metallisch ausgeschieden, und färbt den Niederschlag etwas gräulich. Die Essigsäure giebt, noch ziemlich verdünnt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, eine krystallinische Fällung. Durch Vermischen von Auflösun-

Digitized by Google

gen neutraler essigsaurer Salze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sich der Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul noch vollständiger.

Aus einer Goldchloridauflösung wird durch Essigsäure und Auflösungen neutraler essigsaurer Salze Gold nicht reducirt, selbst auch nicht wenn das Ganze erhitzt wird. Setzt man aber einen Ueberschufs von Kalihydratauflösung hinzu, so entsteht nach einiger Zeit eine schwarze Fällung von reducirtem Golde.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in Essigsäure keine sichtliche Veränderung hervor. Wird indessen die Säure durch Ammoniak gesättigt, so wird die Flüssigkeit ziemlich intensiv blutroth gefärbt. Dasselbe geschieht, wenn Auflösungen neutraler essigsaurer Salze mit einer neutralen Eisenoxydauflösung vermischt werden. Freie Säuren, doch nicht Essigsäure, zerstören diese blutrothe Farbe, und bringen die gelbliche der Eisenoxydauflösung wieder hervor. Durch Ueberschufs von Ammoniak wird der ganze Gehalt des Eisenoxyds vollständig aus der Auflösung gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus essigsauren Salzen Essigsäure, besonders beim Erhitzen, welche durch den Geruch erkannt werden kann. Die Säure färbt sich durch's Erhitzen dabei nicht. — Rauchende Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte aus essigsauren Salzen Essigsäure unter heftigem Aufbrausen; auch sie wird dabei durch Erhitzen nicht gefärbt.

Die essigsauren Salze werden durch's Erhitzen zerstört; die Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, verwandeln sich durch schnelles Erhitzen in kohlensaure Salze, gemengt mit Kohle. Essigsaure Salze, mit Metalloxyden zur Base, hinterlassen sehr häufig regulinisches Metall mit Kohle gemengt; oder das Oxyd, wenn es nicht leicht reducirt werden kann, bleibt als solches mit Kohle gemengt zurück. Beim Erhitzen der essigsauren Salze findet sich unter den Destil-

Digitized by Google

stillationsproducten fast immer Essigsäure und Essiggeist in verschiedenen Verhältnissen. Salze mit starken Basen geben äufserst wenig von ersterer und viel von letzterem; essigsaure Salze mit schwacher Base verhalten sich in dieser Hinsicht umgekehrt.

Die Essigsäure zeichnet sich in ihrem freien Zustande durch ihren Geruch und ihre Flüchtigkeit aus; in den Auflösungen ihrer Salze durch das Verhalten derselben gegen Eisenoxydauflösungen, und in den festen Salzen durch das Verhalten derselben gegen concentrirte Schwefelsäure. Durch letztere Eigenschaften unterscheiden sich letztere namentlich auch von den milchsauren Salzen, die lange mit jenen für identisch gehalten worden, aber in der That sehr wenig oder fast gar keine Aehnlichkeit mit ihnen haben.

d) Ameisensäure. $2C + 2H + 3O$.

Die Ameisensäure ist eine farblose, saure Flüssigkeit von einem stechenden Geruche, der aber von dem der Essigsäure verschieden ist. Sie ist vollständig flüchtig. Mit der geringsten Menge Wasser verbunden, brennt der Dampf mit blauer Flamme.

Die Ameisensäure bildet mit den meisten Basen Salze, die im Wasser auflöslich sind, doch sind sie im Allgemeinen weniger auflöslich, als die entsprechenden essigsauren Salze. Einige ameisensaure Salze sind im Weingeist auflöslich, aber die meisten sind darin unauflöslich, wie z. B. das ameisensaure Bleioxyd, während die entsprechenden essigsauren Salze im Weingeist auflöslich sind.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt in der Auflösung eines ameisensauren Salzes, wenn dieselbe nicht sehr concentrirt ist, keine Fällung hervor; setzt man Ammoniak hinzu, so erhält man einen geringen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd

bringt in der Auflösung eines ameisensauren Salzes sogleich einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Silberoxyd hervor, der aber sehr bald anfängt dunkler zu werden, indem das Silber durch Reduction metallisch sich ausscheidet. Schon in der Kälte geschieht nach einiger Zeit die Reduction vollständig, und das Silber bekleidet dann zum Theil als ein metallischer Ueberzug die Wände des Gefäfses. Schneller geschieht dies durch's Erhitzen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen ameisensaurer Salze sogleich einen weifsen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilberoxydul hervor, der indessen nach wenigen Minuten in der Kälte schon grau durch reducirtes Quecksilber wird. Nach einiger Zeit hat sich schon in der Kälte alles Quecksilber metallisch ausgeschieden. Erhitzen beschleunigt diese Zersetzung bedeutend.

Aus einer Goldchloridauflösung scheidet sich schon in der Kälte, wenn sie mit dem ameisensauren Salze vermischt wird, nach einiger Zeit das Gold metallisch aus, und bedeckt als ein glänzendgelber Ueberzug die Wände des Gefäfses. Setzt man, ehe die Reduction des Goldes anfängt, ein Uebermaafs von Kalihydratauflösung hinzu, so fängt nach einiger Zeit an das Gold als eine schwarze Fällung sich auszuscheiden.

Die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes wird durch die Auflösung eines ameisensauren Salzes eben so blutroth, wie durch die eines essigsauren Salzes, gefärbt (S. 400.). Durch freie Säuren wird die Farbe zerstört. Durch Ammoniak wird der ganze Gehalt des Eisenoxyds vollständig aus der Auflösung gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt erst beim Erhitzen aus den ameisensauren Salzen unter Brausen Kohlenoxydgas, das angezündet mit blauer Flamme brennt. Die Säure bleibt dabei farblos. — Rauchende Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte aus ameisen-

Digitized by Google

sauren Salzen Kohlenoxydgas mit Heftigkeit. Sie färbt sich, auch beim Erhitzen, nicht braun.

Die ameisensauren Salze, welche ein feuerbeständiges Alkali, so wie Baryt-, Strontian- oder Kalkerde zur Base haben, entwickeln beim Erhitzen ein, wie Kohlenoxydgas brennendes Gas, und werden in kohlensaure Salze, mit freier Kohle gemengt, verwandelt. Die, welche ein leicht reducirbares Metalloxyd, wie Kupferoxyd, Bleioxyd u. s. w., enthalten, verwandeln sich in regulinische Metalle, unter Entwickelung von Kohlensäuregas und einer geringeren Menge einer brennbaren Gasart.

Die Ameisensäure hat zwar viele Aehnlichkeit, auch in ihren Salzen, mit der Essigsäure, ist indessen in vieler Rücksicht leicht von ihr zu unterscheiden, und gehört überhaupt zu den am leichtesten zu erkennenden Säuren. Mit der Essigsäure hat sie die Flüchtigkeit und das Verhalten gegen Eisenoxydsalze gemein, unterscheidet sich aber von ihr durch das Verhalten ihrer Salze gegen concentrirte Schwefelsäure, und durch die so leichte Reducirbarkeit ihrer Verbindungen mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd.

Kohle, Sauerstoff, Wasserstoff, in Verbindung mit Stickstoff, bilden ebenfalls eine, doch nicht sehr zahlreiche Reihe von Säuren, welche vorzüglich in animalischen Substanzen gefunden werden. Beispiele hiervon sind die Harnsäure und die Hippursäure. Bisweilen fehlt in manchen dieser Säuren der Wasserstoff. In mehreren derselben ist Stickstoff mit der Kohle in dem Verhältnifs wie im Cyan enthalten. Zu diesen gehören die Knallsäure, die Cyansäure und die Cyanursäure.

Da diese Säuren und ihre Verbindungen bei analytischen Untersuchungen nur höchst selten vorkommen, und

Digitized by Google

einige von ihnen nur von wenigen Chemikern genauer untersucht worden sind, so werden die Eigenschaften derselben und ihr Verhalten gegen Reagentien hier nicht angeführt werden.

B. Wasserstoffsäuren.

1. Chlorwasserstoffsäure, Cl+H.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das nur bei einem starken Druck und starker Kälte zu einer tropfbaren Flüssigkeit gebracht werden kann. Das Chlorwasserstoffsäuregas hat einen erstickenden sauren Geruch, raucht an der Luft, ist nicht brennbar, und wird in sehr grofser Menge und mit Heftigkeit vom Wasser aufgelöst. Die gesättigte Auflösung, welche die flüssige concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet, ist farblos und nur manchmal durch organische Substanzen, seltener auch durch Eisenchlorid gelblich oder gelb gefärbt. Sie raucht an der Luft, doch verliert sie diese Eigenschaft durch Verdünnung mit Wasser. Die Chlorwasserstoffsäure hat einen sehr starken und fressenden, sauren Geschmack, und verliert durch's Kochen den gröfsten Theil des Chlorwasserstoffgases, und zwar um so mehr, je concentrirter sie ist. Die sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure verliert durch's Kochen kein Chlorwasserstoffgas, sondern kann dadurch sogar bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Wenn aber auch die Chlorwasserstoffsäure sehr verdünnt ist, so bildet sie doch weifse Nebel, sobald ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab über die Oberfläche derselben gehalten wird (S. 19.).

Salpetersäure zersetzt die Chlorwasserstoffsäure, indem sie ihr den Wasserstoff entzieht; doch geschieht die Zersetzung in der Wärme besser als in der Kälte. Ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpeter-

Digitized by Google

säure, das man gewöhnlich Königswasser nennt, enthält daher, nachdem es erhitzt worden ist, freies Chlor, und erhält von diesem seine gelbliche Farbe. Eben so bekommt das Königswasser durch das freie Chlor die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, während die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure für sich allein diese Metalle nicht angreifen. Die Chlorwasserstoffsäure erkennt man daher auch an der Auflöslichkeit des Goldes in derselben, nach einem Zusatze von Salpetersäure, auf dieselbe Weise, wie man die Salpetersäure daran nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erkennt (S. 235.). Schwefelsäure zersetzt selbst die concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht. Behandelt man Chlorwasserstoffsäure mit Mangansuperoxyd, rothem oder braunem Bleioxyd, so entwickelt sich, besonders wenn das Ganze erhitzt wird, Chlorgas, das an seiner Farbe, seinem Geruch und seiner bleichenden Eigenschaft auf Lackmuspapier leicht erkannt werden kann.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Chlormetalle, welche von einigen Chemikern im aufgelösten Zustande für chlorwasserstoffsaure Oxyde gehalten werden. In der That haben die Metalle, deren Oxyde Basen sind, in ihren Verbindungen mit Chlor fast immer dieselben Eigenschaften, wie die Oxyde derselben in ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren zeigen, sowohl im trockenen Zustande, als auch in den Auflösungen in Wasser. In dem ersten Abschnitte dieser Abtheilung, wo das Verhalten der einzelnen Basen und deren Salze gegen Reagentien abgehandelt wurde, ist daher auch immer von Chlormetallen gesprochen worden, wenn auch eigentlich nur von Sauerstoffsalzen die Rede war.

Nur die Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde nicht Basen, sondern Säuren sind, haben andere Eigenschaften. Diese bilden gewöhnlich im reinen Zustande flüchtige Flüssigkeiten, bisweilen indessen sind sie fest

Digitized by Google

und gasförmig. Vom Wasser werden sie unter offenbarer Zersetzung und unter Entwickelung von vieler Wärme aufgelöst; es bildet sich dabei immer Chlorwasserstoffsäure, und in den meisten Fällen ein wie Säure sich verhaltendes Oxyd des mit dem Chlor verbunden gewesenen Körpers, von dem nur in einigen Fällen ein Theil ungelöst zurückbleibt. Die Zersetzung der flüchtigen Chlorverbindungen geschieht aber durch Wasser nie auf die Weise, dafs aufser der Bildung von Chlorwasserstoffsäure auch Chlor frei wird, und nur das Tellurchlorür, Selenchlorür und Schwefelchlorür werden durch Wasser so zersetzt, dafs sich ein Theil des Tellurs, des Selens und des Schwefels ausscheidet. — Zu diesen Verbindungen gehören das Zinnchlorid, Aluminiumchlorid, Berylliumchlorid, Titanchlorid, Antimonchlorid und Antimonchlorür, Wolframchlorür, Molybdänchlorid, Arsenikchlorür, Tellurchlorid und Tellurchlorür, Selenchlorid und Selenchlorür, Phosphorchlorid und Phosphorchlorür, Kieselchlorid, Borchlorid und Schwefelchlorür. Von diesen sind das Aluminiumchlorid, das Berylliumchlorid, das Antimonchlorür, das Wolframchlorür, das Molybdänchlorid, das Tellurchlorid und Tellurchlorür, das Selenchlorid und das Phosphorchlorid bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fest. Das Borchlorid ist allein gasförmig; die übrigen sind bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig, und mehrere davon äufserst flüchtig.

Einige flüchtige Chlorverbindungen können im isolirten Zustande nicht dargestellt werden, bilden aber bisweilen mit den ihnen entsprechenden Oxyden desselben Metalls flüchtige Verbindungen, die den reinen Chlorverbindungen sehr ähnlich sind, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser. Denn die wäfsrige Auflösung derselben enthält, wie die der reinen Chlorverbindungen, Chlorwasserstoffsäure und das Oxyd des Metalles, das als Säure sich auflöst. Nur wenn man die Dämpfe dieser Verbindungen stärker erhitzt, als die Tem-

Digitized by Google

peratur ist, bei der sie sich bilden, so scheiden sich die Oxyde ab, nachdem sie bisweilen einen Theil ihres Sauerstoffs verloren, und sich in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt haben. Von dieser Art sind das chromsaure Chromchlorid, das wolframsaure Wolframchlorid und das molybdänsaure Molybdänchlorid. Ersteres ist flüssig, letztere beide sind fest.

Die Auflösungen der Chlormetalle in Wasser verhalten sich gegen Reagentien fast eben so wie die freie Chlorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder die Auflösung eines andern auflöslichen Silberoxydsalzes, bringt in denselben einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor, der in gröfseren Massen käsig erscheint, und durch die Einwirkung des Lichts auf der Oberfläche dunkelviolett wird. Er ist in verdünnter Salpetersäure unauflöslich; von Ammoniak wird er aber leicht aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Säuren wiederum gefällt. In einer ziemlich grofsen Menge von sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich dieser Niederschlag beim Erhitzen auf; durch Zusatz von Wasser wird er aber vollständig wieder ausgeschieden. Auflösliche Chlormetalle, so wie freie Chlorwasserstoffsäure, können an diesem Niederschlage leicht erkannt werden, und das salpetersaure Silberoxyd ist das wichtigste Reagens für dieselben, da fast alle Niederschläge, welche Silberoxydauflösungen in den Auflösungen anderer Salze bewirken, in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind, ausgenommen das bromsaure und jodsaure Silberoxyd, so wie das Brom- und Jodsilber, welche sich, wie das Chlorsilber, in verdünnter Salpetersäure nicht auflösen. Von dem bromsauren und jodsauren Silberoxyde kann man das Chlorsilber auf die Weise unterscheiden, wie es oben, S. 250., gezeigt worden ist; wie man es vom Bromsilber und Jodsilber unterscheidet, wird weiter unten gezeigt werden. — Die kleinsten Mengen von einem aufgelösten Chlor-

metall oder von freier Chlorwasserstoffsäure können durch salpetersaures Silberoxyd entdeckt werden; es entsteht indessen durch die geringsten Mengen kein Niederschlag, sondern nur eine Opalisirung.

In den Auflösungen der Chlormetalle und der Chlorwasserstoffsäure werden, aufser durch salpetersaure Silberoxydauflösung, nur noch Niederschläge gebildet, welche dem sauren, nicht dem basischen Bestandtheile die Entstehung verdanken, durch Quecksilberoxydulauflösungen, und, wenn die Auflösungen der Chlormetalle nicht zu verdünnt sind, durch Bleioxydauflösungen; denn aufser Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei und auch Kupferchlorür, sind die übrigen Chlormetalle im Wasser ziemlich leicht auflöslich. Mehrere Chlormetalle bilden indessen mit Oxyden im Wasser unlösliche Verbindungen. Diese werden gewöhnlich durch Säuren gelöst, und die Gegenwart des Chlormetalles erkennt man dann in der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Zur Auflösung kann man verdünnte Salpetersäure nehmen, doch mufs man dann, wenn es angeht, die Auflösung in der Kälte bewirken.

Werden die unlöslichen und schwerlöslichen, aber nicht flüchtigen Chlormetalle, also Chlorsilber oder Chlorblei, mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt, und in einem kleinen Porcellantiegel stark geglüht, so bildet sich alkalisches Chlormetall, so wie beim Chlorsilber, unter Entwickelung von Kohlensäure- und Sauerstoffgas, metallisches Silber, und beim Chlorblei kohlensaures Bleioxyd. Wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses das alkalische Chlormetall nebst überschüssigem kohlensauren Alkali auf. Wird daher die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, so giebt sie einen Niederschlag von Chlorsilber durch salpetersaure Silberoxydauflösung. Es ist dies ein Mittel, um mit Sicherheit die Gegenwart des Chlors in jenen unlöslichen oder schwerlöslichen Chlorverbindungen zu finden und es abzuscheiden.

Digitized by Google

Werden die Chlormetalle im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entwickeln die meisten von ihnen unter Brausen gasförmige Chlorwasserstoffsäure; die kleinsten Mengen dieser entweichenden Chlorwasserstoffsäure bilden weiſse Nebel, wenn ein Glasstab, der mit Ammoniak befeuchtet ist, über das Glas gehalten wird. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weiſsem Glase, so sieht man, daſs das sich entwickelnde Gas farblos ist. — Nur sehr wenige Chlormetalle werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure nicht auf diese Weise zersetzt. Hierher gehört vorzüglich nur das Quecksilberchlorid, das Quecksilberchlorür und das Zinnchlorür; das Quecksilberchlorid löst sich unzersetzt in der heiſsen Schwefelsäure auf, und krystallisirt aus dieser Auflösung beim Erkalten. Das Quecksilberchlorür wird durch heiſse Schwefelsäure in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von schweflichter Säure, verwandelt; das Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. — Aehnlich der Schwefelsäure wirken concentrirte Auflösungen von andern schwer flüchtigen oder feuerbeständigen Säuren.

Werden Chlormetalle mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kali zusammengerieben, und in einer tubulirten Retorte mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure übergossen, und diese darauf mäſsig erwärmt, so destillirt eine blutrothe Flüssigkeit (chromsaures Chromchlorid) über (S. 322.), welche, mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit behandelt, eine Auflösung giebt, welche durch chromsaures Ammoniak gelb gefärbt ist.

Mit Mangansuperoxyd, oder mit rothem oder braunem Bleioxyd gemengt, und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, entwickeln die Chlormetalle Chlorgas, das an seinem charakteristischen Geruch und an seiner Farbe leicht zu erkennen ist; wenn

Digitized by Google

es sich in gröfserer Menge entwickelt, bleicht es auch das befeuchtete Lackmuspapier.

Mehrere Chlormetalle, doch nicht alle, zersetzen sich, wenn sie mit einem Ueberschusse von Salpetersäure lange gekocht werden. Es entwickelt sich dabei Chlor, und wenn die freie Säure abgedampft wird, so bleibt ein salpetersaures Salz zurück.

Die meisten Verbindungen des Chlors mit den Metallen, deren Oxyde basisch sind, werden durch's Glühen beim Ausschlusse der Luft nicht zersetzt. Sehr viele von diesen aber erleiden beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung, die gewöhnlich durch den Wassergehalt der Luft bewirkt wird; es bildet sich dabei Oxyd, und es entweicht Chlorwasserstoffsäure. Der Rückstand ist dann mehr oder weniger im Wasser unlöslich. Die Chlormetalle der alkalischen Metalle erleiden diese Veränderung nicht, eben so Chlorbaryum und Chlorstrontium. Chlorcalcium wird nur in einem sehr geringen Maafse zersetzt. Die alkalischen Chlormetalle werden durch's Erhitzen weit leichter beim Zutritte der Luft, als beim Ausschlusse derselben, theilweise verflüchtigt.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Chlormetalle, sie mögen auflöslich oder unlöslich sein, nach Berzelius, auf die Weise, dafs man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die man aus Kupferoxyd und Phosphorsalz geblasen hat, und dann die Flamme des Löthrohrs darauf leitet. Die Perle umgiebt sich dann mit einer schönen blauen Flamme (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 108.). Zu diesem Versuche mufs ein Phosphorsalz angewandt werden, das frei von Chlornatrium oder einem andern Chlormetall ist.

Die freie Chlorwasserstoffsäure, so wie die auflöslichen Chlormetalle, verhalten sich gegen salpetersaure Silberoxydauflösung so eigenthümlich, dafs man sie nicht mit andern Substanzen, von denen im Vorhergehenden

die Rede gewesen ist, verwechseln kann. Die unauflöslichen Chlormetalle werden als solche auf die leichteste Weise durch das Löthrohr erkannt, oder der Chlorgehalt in ihnen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali abgeschieden.

2. Bromwasserstoffsäure, Br+H.

Die Bromwasserstoffsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein Gas, das viel Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoffgas hat. An der Luft stöfst dieses Gas weifse Dämpfe aus, die dichter sind, als die, welche von dem Chlorwasserstoffgas erzeugt werden. Das Bromwasserstoffgas wird durch Chlorgas zersetzt, welches ihm den Wasserstoff entzieht, wodurch das Brom frei wird und sich als röthliche Dämpfe zeigt, oder, wenn die Menge desselben gröfser ist, einen Niederschlag von röthlichen Tröpfchen bildet. — Das Gas ist im Wasser aufserordentlich auflöslich; die Auflösung ist farblos und ähnelt im concentrirten und verdünnten Zustande der flüssigen concentrirten und verdünnten Chlorwasserstoffsäure. Enthielt indessen das Bromwasserstoffgas freies Brom, so besitzt die flüssige Säure eine dunkle, röthliche Farbe.

Die concentrirte Auflösung von Bromwasserstoffgas in Wasser entwickelt beim Kochen Bromwasserstoffgas; bei einer verdünnten Auflösung geschieht dies nicht. Die bromhaltige Bromwasserstoffsäure verliert durch's Kochen das Brom und einen Theil des Bromwasserstoffgases, und es bleibt eine farblose, verdünnte Säure zurück.

Durch eine Auflösung von Chlor in Wasser, oder durch Chlorgas, wird die flüssige Bromwasserstoffsäure roth gefärbt, indem Brom frei wird. Salpetersäure wirkt auf Bromwasserstoffsäure nicht schnell, aber beim Erwärmen damit wird sogleich Brom frei; man erhält dadurch eine dem Königswasser ähnliche Flüssigkeit. Auch Schwefelsäure kann der Bromwasserstoffsäure von einer gewissen Concentration beim Erwärmen den Was-

serstoff entziehen, während schweflichte Säure frei wird. — Durch Mangansuperoxyd, rothes und braunes Bleioxyd wird aus der Bromwasserstoffsäure, wenn sie damit erhitzt wird, ebenfalls Bromgas entwickelt.

Die Bromwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Brommetalle, welche den Chlormetallen in vieler Hinsicht ähnlich sind. Die Verbindungen des Broms mit den Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind flüchtig, doch immer weniger flüchtig als die entsprechenden Chlorverbindungen, mit denen sie gegen Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die im Wasser auflöslichen Brommetalle werden in ihren Auflösungen auf ähnliche Weise wie die freie Bromwasserstoffsäure durch Reagentien erkannt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in ihnen einen weifsen Niederschlag von Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist; durch Ammoniak wird er aber aufgelöst, doch ist er darin schwerer löslich, als der weifse Niederschlag des Chlorsilbers. Von diesem unterscheidet er sich auch noch durch seinen schwachen Stich in's Gelbliche, der sogleich verschwindet, wenn man ihn mit Chlorwasserstoffsäure übergiefst. Setzt man dann noch etwas Chlorkalk hinzu, so wird die Flüssigkeit durch das freigewordene Brom gelblich oder röthlich gefärbt, je nachdem die Menge des Bromsilbers geringer oder gröfser war.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der Brommetalle und in Bromwasserstoffsäure einen weifsen, in's Gelbliche sich ziehenden Niederschlag von Quecksilberbromür hervor. Durch Bleioxydauflösungen entsteht darin ein weifser Niederschlag von Bromblei, der selbst durch vieles Wasser nicht gelöst wird, wodurch er sich vom Chlorblei unterscheidet.

Werden die Auflösungen der Brommetalle mit Salpetersäure versetzt, und dann erhitzt, so entwickeln

Digitized by Google

sie gelbrothe Dämpfe von Bromgas. War die Auflösung der Brommetalle farblos, so wird sie dadurch gelbroth, oder im verdünnten Zustande nur gelb gefärbt. Wird das Ganze nicht erhitzt, so erleidet die Auflösung des Brommetalles durch Salpetersäure keine merkliche Veränderung.

Setzt man zu der Auflösung eines Brommetalles Chlorwasserstoffsäure, so wird dasselbe zwar in Chlormetall verwandelt, indem sich Bromwasserstoffsäure bildet, aber die Flüssigkeit bleibt farblos. Enthält indessen das Brommetall etwas von einem bromsauren Salze, wie dies der Fall sein kann, wenn das Brommetall ein alkalisches ist, und durch Einwirkung von Alkali auf Brom bereitet worden ist, so wird alsdann die Flüssigkeit durch freies Brom gelb oder braun.

Leitet man Chlorgas in eine farblose Auflösung eines Brommetalles, so wird diese ebenfalls durch das freigewordene Brom gelbroth oder gelb gefärbt. Dasselbe bewirkt Chlorkalk, wenn er zu einer Auflösung von Brommetall gesetzt wird, welche durch irgend eine Säure sauer gemacht worden ist.

Das Chlor ist das empfindlichste Reagens, um die kleinsten Mengen von Brommetall oder von Bromwasserstoffsäure in einer Auflösung, oder in einem Salzgemenge aufzufinden. Um indessen sehr kleine Mengen von Brommetall durch Chlor zu entdecken, ist es nöthig, das dadurch freiwerdende Brom durch Aether abzuscheiden. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Zu der Flüssigkeit oder der concentrirten Auflösung des Salzgemenges wird in einem Gefäfse von weifsem Glase, das gut verschlossen werden kann, so viel Aether gesetzt, dafs nach dem Umschütteln eine Schicht von einigen Linien Dicke auf der Flüssigkeit schwimmt. Man setzt darauf vorsichtig Chlorwasser zu derselben, bei kleinen Mengen von Brom nur einige Tropfen, verschliefst die Flasche und schüttelt sie um. Nachdem der Aether sich abge-

Digitized by Google

sondert, erscheint er durch einen Gehalt von Brom braun, oder bei kleinen Mengen gelblich; bei Abwesenheit von Brom bleibt er farblos. Durch längeres Stehen verwandelt sich das Brom in seiner ätherischen Auflösung in Bromwasserstoffsäure, und der Aether wird vollkommen farblos; durch etwas hinzugefügtes Chlorwasser wird indessen die frühere Färbung wieder hergestellt. Wenn bei diesem Versuche der Aether zu wenig gefärbt erscheint, so daſs der Bromgehalt in der zu untersuchenden Flüssigkeit zweifelhaft erscheint, so ist es gut, einen Gegenversuch mit einer Salzauflösung anzustellen, von welcher man weiſs, daſs sie frei von Brommetallen ist; man behandelt sie auf gleiche Weise mit derselben Menge Chlorwasser und Aether, und sieht, ob der Aether ganz weiſs gegen den zum andern Versuch angewandten erscheint. — Leitet man durch die zu prüfende Flüssigkeit Chlorgas, statt Chlorwasser hinzuzufügen, so kann so viel freies Chlor aufgelöst werden, daſs der darauf hinzugesetzte Aether eine gelbliche Farbe davon annimmt, ohne daſs Brom vorhanden zu sein braucht.

Hierbei ist noch zu bemerken, daſs wenn man auf diese Weise in der Auflösung eines Salzgemenges nicht deutlich Brom findet, man dasselbe mit Weingeist digeriren muſs. Man verdampft darauf den Weingeist von der Auflösung, löst den trocknen Rückstand in wenig Wasser auf, und behandelt die Auflösung auf die angeführte Weise mit Chlorwasser und Aether.

Wird Stärkmehlauflösung zu farblosen Auflösungen von Brommetallen gesetzt, zu welchen man Salpetersäure hinzugefügt hat, so wird dadurch die Flüssigkeit bräunlich. Diese Färbung ist aber nicht charakteristisch, und man bedient sich des Stärkmehls nur, um Brommetalle von Jodmetallen zu unterscheiden, aber nicht um erstere in Auflösungen zu erkennen.

Werden Bromsilber, Bromblei und andere nicht flüchtige Brommetalle mit kohlensaurem Alkali gemengt und

Digitized by Google

geschmolzen, so werden sie, wie die entsprechenden Chlormetalle, zerlegt (S. 408.), und es bildet sich alkalisches Brommetall.

Werden die Brommetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entwickeln sie Brom, das als Gas den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt, und durch seine gelbe, der salpetrichten Säure ähnliche Farbe sehr gut bei Tage, weniger gut bei Licht erkannt werden kann. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure. Einige Brommetalle werden nicht durch Schwefelsäure zersetzt, wie z. B. Quecksilberbromid. — Statt der Schwefelsäure kann man sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen, und dies mit dem Brommetall in einer kleinen, unten zugeschmolzenen Glasröhre schmelzen, wodurch sich aufser schweflichter Säure und Bromwasserstoffsäure Bromdampf bildet, der an seiner Farbe leicht erkannt werden kann.

Werden Brommetalle mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kali zusammengerieben, und mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte übergossen, und diese darauf mäfsig erwärmt, so destillirt, ähnlich wie bei Anwendung von Chlormetallen, unter gleichen Umständen (S. 409.), eine blutrothe Flüssigkeit über, welche indessen aus reinem Brom besteht (S. 322.) und, mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandelt, eine farblose Auflösung giebt, welche nur Bromwasserstoff-Ammoniak enthält. Enthält indessen das angewandte Brommetall eine kleine Menge von Chlormetall, so wird hierbei das Ammoniak mehr oder weniger gelblich durch chromsaures Ammoniak gefärbt. Dies ist die einzige Methode, um mit Sicherheit eine Einmengung von Chlormetall in einem Brommetalle zu entdecken.

Digitized by Google

Beim Erhitzen scheinen sich die Brommetalle den Chlormetallen ähnlich zu verhalten.

Vor dem Löthrohre giebt ein Brommetall, wenn es zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, der Flamme eine blaue Farbe, wie es bei Chlormetallen unter denselben Umständen der Fall ist, nur zieht sich die Farbe der Flamme, die durch Brommetalle hervorgebracht wird, mehr in's Grünliche. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 109.)

Die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle erkennt man in den Auflösungen an den Niederschlägen, welche in denselben durch Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehen. Das Bromsilber unterscheidet sich von allen Niederschlägen, welche durch salpetersaures Silberoxyd in den Auflösungen der Substanzen, von denen bisher geredet ist, gefällt werden, durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure, doch ist das Chlorsilber, das bromsaure und jodsaure Silber hiervon ausgenommen. Wie sich das Chlorsilber vom Bromsilber unterscheidet, ist oben, S. 412., angegeben worden. — Von dem bromsauren und jodsauren Silberoxyd unterscheidet sich das Bromsilber durch seinen Stich in's Gelbliche, und dadurch, dafs erstere, wie die bromsauren und jodsauren Salze überhaupt, beim Glühen Sauerstoffgas geben. — In den im Wasser unlöslichen Brommetallen erkennt man die Gegenwart des Broms auf die Weise, wie es beim Bromsilber, S. 412., angegeben worden ist. Auch kann aus ihnen der Bromgehalt durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali abgeschieden werden.

3. Jodwasserstoffsäure, $\overline{J}+\overline{H}$.

Die Jodwasserstoffsäure ist in ihrem reinen Zustande gasförmig, und dem Chlor- und Bromwasserstoffsäuregas ähn-

ähnlich; doch wird sie leichter als diese durch solche Substanzen, welche sich mit dem Wasserstoff verbinden, zersetzt. Auch durch Behandlung mit mehreren Metallen, welche sich mit Jod unter Abscheidung von Wasserstoffgas verbinden, wird sie leichter als diese zersetzt; so z. B. durch Quecksilber.

Das Gas löst sich aufserordentlich leicht in Wasser auf; die Auflösung ist farblos und ähnelt der flüssigen Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Beim Kochen entwikkelt sie Jodwasserstoffgas und wird schwächer. An der Luft färbt sich die flüssige Jodwasserstoffsäure zuerst gelb, und nach und nach dunkelbraun, indem der Wasserstoff durch die Luft oxydirt wird, und das freigewordene Jod sich in der noch unzersetzten Säure auflöst.

Durch Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure und metallische Superoxyde erleidet die wäfsrige Jodwasserstoffsäure ähnliche Veränderungen, wie die Auflösungen der Jodmetalle, von welchen weiter unten die Rede sein wird.

Die Jodwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Jodmetalle; diese sind zwar den Chlor- und Brommetallen in mancher Hinsicht ähnlich, doch unterscheiden sich die meisten Jodmetalle von diesen durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Nur die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien, der Erden und einigen andern Metallen lösen sich in Wasser auf; die in Wasser unlöslichen Jodmetalle sind oft charakteristisch gefärbt, weshalb auch eine Auflösung von Jodkalium als Reagens für Auflösungen gewisser Metalloxyde angewandt wird. Das Verhalten der Jodkaliumauflösung gegen diese Metalloxyde ist daher schon früher angeführt worden; als Reagens ist jedoch das Jodkalium nicht in allen Fällen sehr zu empfehlen, weil die dadurch bewirkten Niederschläge in einem Uebermaafse des Fällungsmittels mehr oder weniger auflöslich sind. — Die Verbindungen des Jods mit solchen Metallen, deren Oxyde starke Säuren

bilden, sind zwar flüchtig, doch weit weniger als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in den Auflösungen der Jodmetalle einen weifsen Niederschlag von Jodsilber, der einen Stich in's Gelbliche hat. An diesem Niederschlage kann man die Auflösung der Jodmetalle und die freie Jodwasserstoffsäure erkennen, da er, wie das Chlorsilber, Bromsilber und das bromsaure und jodsaure Silberoxyd, in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist, von diesen aber sich dadurch unterscheidet, dafs er von freiem Ammoniak fast gar nicht aufgelöst wird. — Wenn die Auflösung eines Jodmetalles zugleich ein Chlormetall enthält, so läfst sich die Gegenwart des Jodmetalles an der Schwerlöslichkeit des durch salpetersaure Silberoxydauflösung erhaltenen Niederschlags in Ammoniak, so wie durch andere Mittel, sehr leicht erkennen; die Gegenwart des Chlormetalles kann in diesem Falle jedoch leicht übersehen werden. Es ist dann am besten, zu der Flüssigkeit, in welcher durch salpetersaure Silberoxydauflösung ein Niederschlag entstanden ist, Ammoniak im Ueberschusse zu setzen, und darauf die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure zu übersättigen. Entsteht dadurch ein starker Niederschlag, so war in der Auflösung des Jodmetalles auch ein Chlormetall enthalten; entsteht dadurch ein sehr geringer Niederschlag, oder vielmehr nur eine Opalisirung, so war entweder gar kein Chlormetall vorhanden, oder doch nur eine sehr geringe Menge desselben. — Wenn ein Jodmetall ein Brommetall enthält, so kann die Gegenwart des letzteren auf dieselbe Weise gefunden werden.

Wie die Auflösungen der Jodmetalle durch Auflösungen von Bleioxyd, Quecksilberoxyd, oder von andern Oxyden zu erkennen sind, ist schon früher, S. 100., 136. und an andern Orten, angeführt worden.

Setzt man zu den Auflösungen der Jodmetalle und

Digitized by Google

der Jodwasserstoffsäure Salpetersäure von mäfsiger Stärke, so werden sie gelb, und beim Erhitzen mit Salpetersäure färben sie sich braunroth; es entwickeln sich violette Dämpfe von Jodgas, und nach dem Erkalten setzt sich Jod in schwarzen Blättchen ab.

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalles Chlorwasserstoffsäure, so wird dasselbe zwar in Chlormetall verwandelt, indem sich Jodwasserstoffsäure bildet, aber die Flüssigkeit bleibt im Anfange farblos. Enthält indessen das Jodmetall etwas von einem jodsauren Salze, wie dies der Fall sein kann, wenn das Jodmetall ein alkalisches ist, und durch Einwirkung von Alkali auf Jod bereitet worden ist, so entsteht alsdann in der Flüssigkeit ein starker Niederschlag von Jod, das sich nach einiger Zeit absetzt.

Setzt man zu den Auflösungen der Jodmetalle, oder zu der Jodwasserstoffsäure, Chlorwasser, so werden sie sogleich braunroth; durch eine gröfsere Menge Chlorwasser wird die Auflösung wieder klar. Dasselbe ist der Fall, wenn zu der Auflösung eines Jodmetalles Chlorkalk und etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird.

Wird eine Auflösung von Stärkmehl in heifsem Wasser (sogenannter Kleister) zu der Auflösung eines Jodmetalles, oder zu der Jodwasserstoffsäure gesetzt, so entsteht keine Veränderung. Setzt man dann aber etwas Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Auflösung schön blau; die Farbe ist so intensiv, dafs sie, wenn die Menge des Jods gröfser ist, schwarz erscheint. Nur freies Jod erzeugt mit Stärkmehl diese blaue Farbe; wenn das Jod an Wasserstoff oder an Metalle gebunden ist, so entsteht sie nicht. In den Auflösungen der Jodwasserstoffsäure und der Jodmetalle erscheint daher durch Stärkmehl nur dann die blaue Farbe, wenn eine Substanz hinzugesetzt ist, durch welche das Jod frei wird, wie z. B. Salpetersäure. Chlorwasser erzeugt ebenfalls in solchen Auflö-

sungen die blaue Farbe, doch durch ein Uebermaafs desselben verschwindet sie. Bei Gegenwart von vieler arsenichter Säure entsteht unter den obigen Bedingungen keine blaue Farbe; sie kann dann aber durch Hinzutröpfeln von etwas verdünnter Schwefelsäure hervorgebracht werden. Wenn so viel Quecksilberchlorid zu der Auflösung eines Jodmetalles gesetzt worden ist, dafs sich das gebildete Quecksilberjodid in dem überschüssig zugesetzten Quecksilberchlorid auflöst, so entsteht durch Zusatz von Salpetersäure und Stärkmehlauflösung gleichfalls keine blaue Farbe; auch kann sie unter diesen Umständen durch Schwefelsäure nicht hervorgebracht werden. — Enthält eine Flüssigkeit eine geringe Menge Jodwasserstoffsäure oder Jodmetall, und zugleich eine gröfsere Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder von Chlormetallen, so erscheint durch Stärkmehlauflösung und Salpetersäure die blaue Farbe in der Kälte; wenn die Flüssigkeit erhitzt wird, verschwindet sie jedoch. — Die blaue Farbe des entstandenen Jodstärkmehls wird durch Auflösungen von Alkalien, durch schweflichte Säure, durch phosphorichte Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w., zerstört; durch Salpetersäure kann sie aber wieder hervorgebracht werden. — In einer Auflösung von Jodsäure, so wie in den Auflösungen von Jodmetallen oder Jodwasserstoffsäure, zu denen ein Uebermaafs von Chlorwasser gesetzt worden ist, entsteht durch Stärkmehlauflösung erst dann die blaue Farbe, wenn etwas Zinnchlorür, schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Mittel hinzugesetzt werden. — Durch Stärkmehlauflösung können auf die angegebene Weise die kleinsten Spuren von Jodwasserstoffsäure und von Jodmetall in Auflösungen entdeckt werden. Durch wenig Stärkmehl entsteht in der Auflösung einer grofsen Menge von Jod, oder, beim Zusatze von Salpetersäure, in einer gesättigten Auflösung von Jodwasserstoffsäure oder

Digitized by Google

von Jodmetall, keine blaue, sondern eine dunkelgrüne Farbe.

Hat man in einem Salzgemenge nicht deutliche Spuren von Jod auf die angeführte Weise gefunden, so muſs man dasselbe mit Weingeist digeriren, von der Auflösung den Weingeist verdampfen, den trocknen Rückstand in wenig Wasser auflösen, und in dieser Auflösung den Jodgehalt auf die beschriebene Art zu entdecken suchen.

Werden Jodsilber, Jodblei und andere nicht flüchtige Jodmetalle mit kohlensaurem Alkali gemengt und geschmolzen, so werden sie, wie die entsprechenden Chlormetalle, zerlegt (S. 408.), und es bildet sich alkalisches Jodmetall.

Wenn Jodmetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weiſsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt werden, so entwickelt sich Jodgas, das den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt und an seiner charakteristischen violetten Farbe leicht zu erkennen ist; zugleich bildet sich auch schweflichte Säure und selbst Schwefelwasserstoffgas, aber keine Jodwasserstoffsäure. Auf diese Weise werden selbst solche Jodmetalle zerlegt, deren entsprechende Chlor- und Bromverbindungen sich durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzen lassen, wie z. B. Quecksilberjodid. Mengt man das Jodmetall mit Mangansuperoxyd, rothem oder braunem Bleioxyd, und erhitzt es dann mit Schwefelsäure, so entwikkelt sich nur Jodgas und keine schweflichte Säure. Auch in concentrirten Auflösungen von Jodmetallen und Jodwasserstoffsäure bewirkt Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung; die Auflösungen werden dabei durch das freie Jod in der Kälte gelb, und beim Erwärmen braunroth gefärbt; in sehr verdünnten Auflösungen ist dies weniger zu bemerken. — Statt der Schwefelsäure kann man sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen, und dies

auf ähnliche Weise, wie bei Erkennung der Brommetalle, anwenden (S. 415.). Man erhält beim Zusammenschmelzen einen an seiner Farbe leicht erkennbaren Joddampf.

Bei der Behandlung der Jodmetalle mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird nur Jod entwickelt. Wenn ein Gemenge von einem Jodmetall mit einem Chlormetall auf gleiche Weise behandelt wird, so erhält man kein chromsaures Chromchlorid (S. 415.), sondern es entwickelt sich im Anfange Chlorgas, und später zeigt sich Joddampf, so dafs sich selbst kein Chlorjod bildet. Nur wenn die Menge des Chlormetalles sehr überwiegend ist, zeigt sich chromsaures Chromchlorid.

Beim Erhitzen an der Luft werden die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien nicht zersetzt; sie verflüchtigen sich nur etwas bei einer sehr starken Hitze, und zwar, wie die entsprechenden Chlormetalle, leichter beim Zutritte der Luft, als beim Ausschlusse derselben. Die übrigen Jodmetalle erleiden gröfstentheils beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung; gewöhnlich entwickelt sich dabei Jod in violetten Dämpfen, und es bleibt Oxyd zurück.

Vor dem Löthrohr ertheilen die Jodmetalle, wenn sie zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt werden, der Flamme eine schöne smaragdgrüne Farbe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 109.)

Wenn das Jod mit einem Metalle verbunden ist, und sich diese Verbindung im Wasser auflöst, so ist es am besten, das Jod darin durch Stärkmehlauflösung und Salpetersäure zu entdecken. Auf dieselbe Weise kann man das Jod in jeder Auflösung auffinden, wenn auch mehrere andere Substanzen darin enthalten sind, doch müssen diejenigen berücksichtigt werden, welche das Erscheinen der blauen Farbe verhindern können. Ist hingegen

Digitized by Google

die Verbindung, welche man auf Jod untersucht, unlöslich im Wasser und in verdünnter Salpetersäure, so ist es am besten, sie mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um die violetten Dämpfe des Jods zu erhalten. Es ist dann gut, der Substanz etwas Braunstein zuzumengen, um das Entstehen der schweflichten Säure zu verhindern. Ist die Quantität des Jods zu gering, um deutlich violette Dämpfe zu entwickeln, so kann man sich von der Gegenwart desselben auf die Weise überzeugen, daſs die Verbindung, mit Braunstein gemengt, in eine Flasche gethan und mit Schwefelsäure übergossen wird. In dem leeren Raume der Flasche bringt man dann ein Papier an, das mit Stärkmehlkleister überstrichen worden ist; am besten klemmt man es zwischen den Stöpsel. Nach einiger Zeit bläuet sich dies Papier, selbst wenn nur sehr geringe Spuren von Jod in der Verbindung enthalten sind.

4. Fluorwasserstoffsäure, F+H.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sich in ein farbloses Gas verwandelt, das sehr stechend riecht und sich in sehr groſser Menge in Wasser auflöst. Die concentrirte wäſsrige Auflösung raucht stark an der Luft. Durch Kochen verliert sie den gröſsten Theil des Fluorwasserstoffs, und eine schwächere Säure bleibt zurück.

Die wäſsrige Fluorwasserstoffsäure wird weder durch Salpetersäure und Schwefelsäure, noch durch Chlorgas zersetzt. Sie unterscheidet sich besonders dadurch von allen andern Säuren, daſs sie Kieselerde auflöst, und daher das Glas zerfriſst; deshalb müssen die Versuche mit ihr nicht in Glasgefäſsen, sondern am besten in Platingefäſsen angestellt werden.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle **Fluormetalle**, von welchen sich der gröſste

Theil schon durch die schwerere Löslichkeit im Wasser von den entsprechenden Chlormetallen unterscheidet. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der Alkalien lassen sich im reinen Zustande schwer auflösen; die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der alkalischen Erden sind entweder ganz unlöslich, oder doch nur in höchst geringer Menge auflöslich; die Verbindungen des Fluors mit den eigentlichen Metallen sind fast alle ziemlich schwerlöslich, doch giebt es einige, die auflöslicher als die entsprechenden Chlormetalle sind. Manche dieser Fluormetalle verbinden sich mit Fluorwasserstoffsäure, und werden dadurch löslich; manche sind aber in der Fluorwasserstoffsäure ganz unlöslich. — Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind zum Theil sehr flüchtig und oft nur im gasförmigen Zustande bekannt, wie z. B. Fluorkiesel und Fluorbor.

In den Auflösungen der Fluormetalle werden vorzüglich durch Kalkerdesalze Fällungen hervorgebracht. In den Auflösungen eines sehr reinen Fluormetalles erhält man durch eine Auflösung von Chlorcalcium eigentlich nur eine gallertartige Masse, die so durchscheinend ist, dafs man anfangs glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben. Das entstandene Fluorcalcium setzt sich erst nach einem Zusatze von Ammoniak gut ab, und bildet dann einen deutlich sichtbaren voluminösen Niederschlag. In Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure ist dieser Niederschlag nur unbedeutend auflöslich. Wenn indessen das Fluormetall kieselhaltig gewesen ist, so löst sich das entstandene Fluorcalcium leichter in diesen Säuren auf; durch Ammoniak wird es aus dieser Auflösung wiederum gefällt. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium ebenfalls nur sehr unbedeutend auflöslich.

Da Fluorsilber in Wasser auflöslich ist, so wird weder die Fluorwasserstoffsäure, noch die Auflösung eines

Digitized by Google

Fluormetalles durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt. Auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird in der Fluorwasserstoffsäure keine Fällung bewirkt, wohl aber durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd.

Im festen Zustande können die kleinsten Mengen der Fluormetalle leicht und sicher erkannt werden, wenn man sie in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und das Ganze erwärmt. Es wird dann Fluorwasserstoffsäure aus ihnen entwickelt, von der die kleinsten Spuren dadurch entdeckt werden, dafs sie das Glas ätzen. Das Erwärmen des Platintiegels ist nöthig, weil mehrere Fluormetalle, wie z. B. Fluorcalcium, sich in der Kälte in der concentrirten Schwefelsäure zu einer zähen durchsichtigen Flüssigkeit auflösen, die in Fäden gezogen werden kann, ohne dafs dabei Fluorwasserstoffsäure frei wird; wenn aber das Ganze erwärmt wird, entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt schwefelsaures Oxyd zurück. — Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure zu erkennen, legt man auf den Platintiegel eine Glasplatte, die mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt ist, in welchem man Schriftzüge gemacht hat. Den Wachsüberzug erhält man auf der Glasplatte dadurch, dafs man sie erwärmt und etwas Wachs auf ihr schmelzen läfst; nach dem Erkalten der Glasplatte schreibt man dann mit einer Nadel oder mit einem Drahte von weichem Eisen in den Wachsüberzug, so dafs an diesen Stellen das Glas wieder zum Vorschein kommt. Wenn man nun das zu untersuchende Fluormetall mit concentrirter Schwefelsäure übergossen hat, legt man gleich die mit Wachs überzogene Seite der Glasplatte auf den Tiegel, und erwärmt denselben durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe so gelinde, dafs das Wachs nicht schmilzt; man kann auch einige Tropfen Wasser auf die Rückseite der Glasplatte tröpfeln, um das Schmelzen des Wachses mehr zu verhindern. Darauf läfst

man den Tiegel erkalten und kratzt das Wachs von der Platte ab. An der Stelle, wo die Schriftzüge in dem Wachse gemacht waren, bemerkt man eine starke Aetzung des Glases; selbst wenn nur einige Milligramme eines Fluormetalles angewandt worden sind, kann man die Aetzung auf dem Glase noch deutlich wahrnehmen. Wenn die Menge des untersuchten Fluormetalles zu gering war, so bemerkt man, nach Hinwegnahme des Wachses, die Aetzung des Glases erst beim Anhauchen.

In Ermangelung eines Platintiegels mengt man das gepulverte Fluormetall mit Schwefelsäure zu einem Brei, und legt diesen auf die mit Wachs überzogene Glasplatte, nachdem in dem Ueberzuge Schriftzüge gemacht worden sind. Nach längerer Einwirkung spült man den Brei fort, kratzt das Wachs ab, und wird nun eine Aetzung des Glases da, wo die Schriftzüge gemacht sind, bemerken. Hierzu braucht man indessen eine gröſsere Menge des Fluormetalles.

Man kann die Fluormetalle auch in Auflösungen, wenn diese nicht zu verdünnt sind, auf dieselbe Weise durch Schwefelsäure entdecken. Wenn die Auflösung des Fluormetalles verdünnt ist, so muſs man die Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, in ein Glas gieſsen, welches vorher auf der innern Seite mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt, und durch Schriftzüge an einigen Stellen von diesem Ueberzuge wieder entblöſst worden ist. In diesem Glase läſst man die Auflösung, wenn sie nicht zu bedeutend ist, von selbst eintrocknen. Wenn dann nachher die trockene Masse abgespült, und der Wachsüberzug abgekratzt wird, bemerkt man eine Aetzung des Glases an den Stellen, wo das Wachs fortgenommen war. Hat man eine sehr geinge Menge einer Auflösung zu untersuchen, die auch nur sehr wenig Fluormetall enthält, so kann man, nach Berzelius, die Flüssigkeit auf einem Uhrglase abdampfen, doch muſs dies der Einwirkung der gewöhnlichen

Digitized by Google

Säuren widerstehen. Wenn dann die trockene Salzmasse durch Wasser gelöst wird, sieht man eine deutliche Aetzung des Glases da, wo der beim Eintrocknen gebliebene Rückstand lag. — Am sichersten jedoch findet man die Gegenwart des Fluormetalles, auf die vorher angegebene Weise, durch Behandlung der trocknen Verbindung mit Schwefelsäure in einem Platintiegel. Es ist daher am besten, wenn die Gegenwart der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalles in einer sehr verdünnten Auflösung aufgesucht werden soll, dieselbe, wenn sie neutral oder alkalisch ist, in einem Platingefäſse bis zur Trockniſs abzudampfen, und die trockene Masse auf die erwähnte Weise durch Schwefelsäure zu untersuchen. Ist die Auflösung sauer, so sättigt man sie mit Ammoniak und verfährt dann eben so.

Die Fluormetalle werden wohl alle durch Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt. Es giebt indessen Verbindungen, welche unter ihren Bestandtheilen Fluormetalle enthalten und von der Schwefelsäure beim Erhitzen nicht zerlegt werden; in diesen kann daher die Gegenwart des Fluormetalles auf die beschriebene Weise nicht gefunden werden, selbst wenn eine beträchtliche Menge desselben darin enthalten ist. Von dieser Art sind mehrere in der Natur vorkommende kieselsäurehaltige Verbindungen, wie z. B. Topas. In diesen kann zwar die Gegenwart des Fluors durch das Löthrohr auf die Art, wie es weiter unten gezeigt werden wird, gefunden werden, doch glückt dies nicht, wenn die Menge desselben nur sehr gering ist, wie in den Amphibolarten.

Man findet am unzweideutigsten die Gegenwart des Fluors in den Verbindungen, die durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden, auf folgende Art: Die fein gepulverte oder geschlämmte Verbindung wird mit ungefähr dem Dreifachen oder Vierfachen ihres Gewichts an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel stark geglüht, die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und die

Digitized by Google

Auflösung vom Ungelösten abfiltrirt. Hat man eine zu grofse Menge der Auflösung erhalten, so dampft man sie in einer Porcellanschale bis zu einem schicklichen Volum ab, giefst sie darauf in eine Platinschale, oder, in Ermangelung einer solchen, in eine Schale von reinem Silber, und übersättigt sie vorsichtig darin mit Chlorwasserstoffsäure. Man wendet hierbei keinen Stab von Glas, sondern nur einen Stab von Silber oder Platin an. Die saure Flüssigkeit läfst man längere Zeit stehen, damit in der Kälte die Kohlensäure so viel wie möglich daraus entweichen kann, und übersättigt sie in der Schale mit Ammoniak. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird darauf in eine gläserne Flasche gegossen, die verkorkt werden kann; in dieser wird sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt, wodurch Fluorcalcium gefällt wird, wenn ein Fluormetall in der Verbindung enthalten war. Das Fluorcalcium kann sich beim Ausschlusse der Luft gut absetzen; es wird auf diese Weise durch kohlensaure Kalkerde nicht merklich verunreinigt werden. Man filtrirt dasselbe, und zersetzt es nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit Schwefelsäure auf die oben beschriebene Weise, um es mit Bestimmtheit für Fluorcalcium halten zu können.

Durch das Löthrohr läfst sich die Gegenwart eines Fluormetalles gerade in solchen Verbindungen schwerer finden, wo es den wesentlichen Theil derselben ausmacht, wie im Flufsspath und Topas; dahingegen kann es in den Verbindungen, in welchen es in sehr geringer Menge enthalten ist und einen mehr zufälligen Bestandtheil auszumachen scheint, wie z. B. in den Glimmerarten, leichter durch das Löthrohr erkannt werden, wenn diese zugleich etwas Wasser enthalten. Um in erstern Verbindungen die Gegenwart eines Fluormetalles zu entdecken, mengt man sie mit vorher geschmolzenem Phosphorsalze, und erhitzt sie am Ende einer offenen Glasröhre, so dafs ein Theil der Flamme von dem Luftstrome in die Röhre

Digitized by Google

getrieben wird. Es wird dadurch wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure gebildet, die durch die Röhre hindurch streicht, und sowohl durch ihren eigenen Geruch erkannt werden kann, als auch dadurch, dafs das Glas inwendig angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird, vorzüglich an solchen Stellen, wo sich Feuchtigkeit absetzt. Bringt man dann in den kälteren Theil der Röhre ein befeuchtetes Fernambuckpapier, so wird dies gelb. Diese Eigenschaft, das Fernambuckpapier gelb zu färben, hat die Fluorwasserstoffsäure, nach v. Bonsdorf, mit einigen andern Säuren, wie mit der Phosphorsäure und Oxalsäure, gemein; sie unterscheidet sich dadurch von der Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Borsäure.

Nach Smithson wird selbst aus dem Flufsspath und dem Topas die Fluorwasserstoffsäure ohne Mitwirkung des Phosphorsalzes entwickelt, wenn man sie auf Platinblech durch die Löthrohrflamme erhitzt. Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure erkennen zu können, mufs man das Platinblech etwas zusammen biegen, so dafs es eine Rinne oder einen Cylinder bildet, und ungefähr bis zur Hälfte in eine Glasröhre stecken, deren beide Enden offen sind. Beim Blasen hält man dann die Glasröhre etwas schräg, so dafs die entweichende Fluorwasserstoffsäure durch die Glasröhre hindurch tritt, wodurch diese angegriffen und undurchsichtig wird. Auf diese Weise können auch andere Verbindungen, die Fluormetalle enthalten, untersucht werden. Nach Smithson kann man diesen Versuch auch noch so abändern, dafs man die Röhre mit einem Metalldrahte in einem Bouteillenkork befestigt, darauf die zu untersuchende Substanz mit etwas Thon auf das Ende eines Platindrahtes anheftet, und diesen ebenfalls in den Kork steckt, so dafs die zu untersuchende Substanz der untern Oeffnung der Röhre gegenüber sich befindet, und beim Blasen auf dieselbe die Flamme in die Röhre getrieben wird.

Wenn ein Fluormetall nur in geringer Menge in ei-

Digitized by Google

ner Verbindung enthalten ist, und diese zugleich etwas Wasser enthält, so kann die Gegenwart des Fluors oft schon auf folgende Weise gefunden werden: Man bringt die Verbindung in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwas starkem Glase, und schiebt in deren offenes Ende ein befeuchtetes Fernambuckpapier; darauf erhitzt man die Verbindung entweder durch die Flamme des Löthrohrs, oder besser noch durch die einer Glasbläserlampe. Enthält die Verbindung Kieselsäure, so wird beim Erhitzen derselben Kieselfluorwasserstoffsäure ausgetrieben; es setzt sich nicht weit von der Verbindung ein Ring von Kieselsäure ab, und das Ende von dem in die Röhre geschobenen Fernambuckpapier wird gelb. Wenn die Verbindung aber kein Wasser enthält, so zeigen sich diese Erscheinungen selbst bei einer grofsen Menge von Fluormetall nicht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 109.)

Von den Fluormetallen werden viele durch's Glühen beim Zutritte der Luft nicht zersetzt, mehrere Fluormetalle erleiden indessen, wie mehrere Chlormetalle, beim Glühen durch die Feuchtigkeit der Luft eine geringe Zersetzung, indem sich etwas Fluorwasserstoffsäure bildet, die entweicht, und etwas vom Metalle oxydirt wird.

Die einfachen Fluorverbindungen geben Doppelverbindungen unter einander, und diese zeigen oft andere Eigenschaften, als die einfachen Fluorverbindungen; bei einer flüchtigen Untersuchung kann daher die Gegenwart des Fluors in ihnen übersehen werden.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselfluormetalle. — Die wichtigsten von den Fluordoppelverbindungen sind die Verbindungen des Fluorkiesels mit andern Fluormetallen. Das Fluorkiesel bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, welches einen sauren, erstickenden Geruch hat und bei Berührung mit der Luft raucht. Es greift das Glas nicht an, doch bedeckt es dasselbe, wenn es feucht ist, mit einem Absatz von

Digitized by Google

Kieselsäure, der fest am Glase haftet. Von trocknen Oxyden wird es nicht absorbirt, wohl aber von trockenen Fluormetallen. Das Fluorkiesel löst sich in großer Menge in Wasser auf, doch erleidet dabei ein Theil desselben eine Zersetzung; es setzt sich Kieselsäure in einem gallertartigen Zustande ab, während eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoff (Kieselfluorwasserstoffsäure) aufgelöst wird. Hat man nur wenig Wasser angewandt, so wird das Ganze durch die ausgeschiedene Kieselsäure zu einer halbdurchsichtigen Gallerte. Die Kieselfluorwasserstoffsäure hat einen reinen sauren Geschmack; sie bedarf, um verflüchtigt zu werden, einer höhern Temperatur als Wasser.

Beim Abdampfen zersetzt sich diese Säure; es entweicht dabei das Fluorkiesel früher, und es bleibt Fluorwasserstoffsäure zurück. Die Kieselfluorwasserstoffsäure greift zwar das Glas nicht an, doch wenn sie in gläsernen Gefäßen abgedampft wird, erleiden diese eine Einwirkung von der dabei freiwerdenden Fluorwasserstoffsäure. Wenn nur ein Tropfen von der Kieselfluorwasserstoffsäure auf Glas abgedampft wird, so entsteht ein Fleck auf dem Glase, der durch Wasser nicht fortgewaschen werden kann.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit basischen Metalloxyden zu Fluordoppelverbindungen (Kieselfluormetalle). Um diese Kieselfluormetalle zu erhalten, ist es nothwendig, einen Ueberschuß von der Kieselfluorwasserstoffsäure zu der Base zu setzen, oder wenigstens so viel, als zur Sättigung der Base erfordert wird. Wenn ein Ueberschuß der Base vorhanden ist, so zersetzt sich das entstandene Kieselfluormetall, und es scheidet sich Kieselsäure als gelatinöse Flocken ab. Die Alkalien scheiden, nach Berzelius, nur aus den Auflösungen der Kieselfluormetalle, deren Metalle Alkalien bilden, reine Kieselsäure ab und bilden reine Fluormetalle. Diese Zersetzung findet jedoch erst beim Kochen statt. War hierbei

kohlensaures Alkali angewandt worden, so entweicht Kohlensäuregas beim Erhitzen mit Brausen; die Kieselsäure löst sich in dem überschüssigen kohlensauren Alkali auf, und scheidet sich beim Erkalten als opalisirende Gallerte ab (S. 282). Aus den Kieselfluormetallen, deren Metalle alkalische Erden bilden, scheiden die Alkalien Kieselsäure ab, gemengt mit dem Fluormetall der alkalischen Erde, das durch die Alkalien nicht zersetzt wird, während das Fluormetall des alkalischen Metalles aufgelöst bleibt. Aus den Kieselfluormetallen, deren Metalle die eigentlichen Erden und die eigentlichen Metalloxyde bilden, scheiden die Alkalien Kieselsäure in Verbindung mit der Erde und dem Metalloxyde ab, während die ganze Menge des Fluors des Kieselfluormetalles mit dem Metalle des Alkali's Fluormetall bildet. Ist das abgeschiedene Metalloxyd in Ammoniak auflöslich, so wird dessen ungeachtet durch Ammoniak die Kieselsäure nicht allein, sondern in Verbindung mit einer bestimmten Menge des Oxyds gefällt.

Von den Kieselfluormetallen sind Kieselfluorkalium und auch Kieselfluornatrium, so wie Kieselfluorbaryum, in Wasser sehr schwer löslich, weshalb man die Kieselfluorwasserstoffsäure auch zur Entdeckung des Kali's anwendet, besonders, da auch der Niederschlag des Kieselfluorkaliums von merkwürdiger Beschaffenheit ist (S. 5.). Auch zur Entdeckung der Baryterde, oder vielmehr zur Unterscheidung derselben von der Strontianerde und Kalkerde, dient die Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 25.). Die übrigen Kieselfluormetalle, selbst Kieselfluorblei und Kieselfluorsilber, lösen sich in Wasser leicht auf.

Werden die Kieselfluormetalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird der gröfste Theil derselben schnell zersetzt; es entwickelt sich Fluorkiesel in Gasform, und erst beim Erhitzen zeigt sich Fluorwasserstoffsäure, welche aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht. Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbaryum werden durch Schwefelsäure nicht eher zersetzt, als bis sie mit

Digitized by Google

mit derselben bis über $+100^{\circ}$ erhitzt werden. — Geschehen diese Zersetzungen in Glasgefäfsen, so werden diese aus den angeführten Gründen beim Erhitzen stark angegriffen. Wendet man Platingefäfse an, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, wie bei Zersetzung der einfachen Fluormetalle durch Schwefelsäure (S. 425.).

Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure treiben aus den Kieselfluormetallen die Kieselfluorwasserstoffsäure nur theilweise aus; eben so werden auch umgekehrt diese Säuren durch die Kieselfluorwasserstoffsäure nur unvollkommen aus den salpetersauren Salzen und den Chlormetallen ausgeschieden. Wenn aber die Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit den Basen dieser Salze bildet, so geschieht auf nassem Wege die Abscheidung beinahe vollkommen. So wird z. B. durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus den Auflösungen aller Kalisalze das Kali fast vollständig als Kieselfluorkalium gefällt.

Durch's Glühen werden die Kieselfluormetalle zersetzt; sie verwandeln sich dadurch in Fluormetalle, während Fluorkiesel gasförmig entweicht. Die Zersetzung geschieht in Destillationsgefäfsen vollständig, doch gehört oft eine lange anhaltende Hitze dazu, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. In offenen Gefäfsen fängt die Zersetzung früher an; das beim Glühen zurückbleibende Fluormetall enthält dann aber gewöhnlich Kieselsäure, weil das Fluorkiesel, während es sich verflüchtigt, durch die Feuchtigkeit der Luft, so wie oft durch das Krystallisationswasser, wenn die Verbindung diefs enthält, zersetzt wird und Kieselsäure absetzt. Die Zersetzung des Fluorkiesels kann auch durch das Wasser bewirkt werden, welches durch die Verbrennung des Spiritus entsteht, wenn das Glühen im offenen Platintiegel durch eine Spiritusflamme geschieht. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann gewöhnlich von dem Fluormetall beim Schmelzen aufgelöst; bei der Auflösung desselben in Wasser

bleibt sie aber ungelöst zurück. — Wenn Kieselfluormetalle, welche Krystallisationswasser enthalten, in Glasgefäfsen bis zu einer so hohen Temperatur erhitzt werden, dafs das Fluorkiesel anfängt sich zu verflüchtigen, so erhält man ein weifses Sublimat von Kieselfluorwasserstoffsäure. Betrachtet man dies Sublimat mit dem Microscop, so sieht man, dafs es aus klaren Tropfen besteht, welche von einer Stelle zur andern durch die Hitze getrieben werden können, aber Kieselsäure hinterlassen, wenn atmosphärische Luft hinzutreten kann.

Borfluorwasserstoffsäure und Borfluormetalle. — Aehnliche Verbindungen, wie das Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, erhält man auch durch Fluorbor. Das Fluorbor bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das bei der Berührung mit der Luft stärker raucht, als das Fluorkieselgas, und wie dieses das Glas nicht angreift. Vom Wasser wird es in grofser Menge und unter Entwickelung von Wärme aufgelöst; man bemerkt dabei, dafs ein weifses Pulver sich absetzt, welches Borsäure ist, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Borsäure in Krystallen ab. Die Auflösung ist sehr sauer und enthält eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorwasserstoff (Borfluorwasserstoffsäure). Dampft man die Auflösung ab, wenn die durch Zersetzung des Wassers entstandene Borsäure noch nicht davon getrennt ist, so wird bei einem gewissen Grade der Concentration aus dieser und dem Fluorwasserstoff wiederum Fluorbor gebildet.

Die Borfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den basischen Oxyden der Metalle zu Fluordoppelverbindungen (Borfluormetalle). Die meisten derselben sind auflöslich im Wasser; das schwerlöslichste von ihnen scheint das Borfluorkalium zu sein, das in allen seinen Eigenschaften sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Kieselfluorkalium hat. Durch Salzbasen scheinen einige der Borfluormetalle nicht wie die Kieselfluormetalle zersetzt zu werden.

Digitized by Google

Ammoniak löst z. B. das schwerlösliche Borfluorkalium selbst in der Wärme nicht in gröfserer Menge als das Wasser auf, und aus der heifsen ammoniakalischen Flüssigkeit krystallisirt das Salz wie aus einer heifsen wäfsrigen Auflösung. Hierdurch kann dieses Salz von dem Kieselfluorkalium unterschieden werden, da das Ammoniak aus diesem Kieselsäure abscheidet. — Auch durch Kochen mit Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron, oder von reinem Kali, scheinen einige Borfluormetalle nicht zersetzt zu werden. Es wird wenigstens bei Behandlung des Borfluorkaliums mit diesen Reagentien keine Kohlensäure entwickelt, und das Salz scheidet sich aus der heifsen Auflösung beim Erkalten unverändert ab. Andere Borfluormetalle werden indessen durch einen Ueberschufs von hinzugesetzter Base in Fluormetalle und in borsaure Salze zersetzt.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Borfluormetalle auf eine ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle, aber schwerer und langsamer und nur beim Erhitzen, zersetzt. Zuerst entweicht dabei Fluorborgas, dann entsteht gewöhnlich flüssige Borfluorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt ein schwefelsaures Salz zurück. Geschieht die Zersetzung in Platingefäfsen, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, wie bei der Zerlegung der einfachen Fluormetalle durch Schwefelsäure.

Durch Glühen werden die Borfluormetalle auf ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle zerlegt, aber schwerer als diese. Es entwickelt sich Fluorborgas, welches sich, wenn das Borfluormetall nicht wasserfrei gewesen ist, und das Glühen in einer kleinen Glasretorte geschieht, in Tröpfchen absetzt, die einem Sublimate völlig ähnlich sehen, und es bleibt Fluormetall zurück. Glüht man die Borfluormetalle in einem Platintiegel, so setzt sich um den Rand des Deckels geschmolzene Borsäure an, welche durch das Wasser der Luft oder der Spiritusflamme aus

Digitized by Google

dem Fluorborgase da gefällt wird, wo dieses hervordringt. Ist die Hitze nicht sehr stark und anhaltend, so werden die Borfluormetalle nur unvollkommen zersetzt.

Aufser Fluorkiesel und Fluorbor bilden noch mehrere Verbindungen des Fluors mit Körpern, deren Oxyde Säuren bilden, mit basischen Fluormetallen Doppelverbindungen. Diese verhalten sich beim Glühen und bei der Behandlung mit Schwefelsäure auf eine andere Weise, wie die Bor- und Kieselfluormetalle. Es wird dabei keine gasförmige Fluorverbindung entwickelt, sondern es entweicht bei der Behandlung mit Schwefelsäure fast nur Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von allen andern Säuren dadurch, dafs sie das Glas stark angreift, und kann daher nicht mit ihnen verwechselt werden. Eben so können auch alle feste, einfache und zusammengesetzte Fluorverbindungen, wenn man sie mit Schwefelsäure auf die Weise behandelt, wie es oben, S. 425., gezeigt worden ist, an der Aetzung des Glases sehr leicht erkannt und von allen andern Substanzen unterschieden werden.

5. Schwefelwasserstoffsäure, S+H.

Die Schwefelwasserstoffsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbloses Gas, das durch einen starken Druck und Abkühlung zu einer klaren, farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit condensirt werden kann. Das Gas hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, welcher dem der faulen Eier gleich ist. Schon eine sehr geringe Menge dieses Gases theilt einer grofsen Menge eines andern geruchlosen Gases diesen unangenehmen Geruch mit, weshalb die kleinsten Spuren des Schwefelwasserstoffgases durch den Geruch entdeckt werden können.

Das Schwefelwasserstoffgas brennt, wenn es an der Luft angezündet wird, mit einer blauen Flamme und

Digitized by Google

unter Entwickelung von schweflichtsaurem Gase; es läfst sich schon durch einen glimmenden Holzspahn anzünden. Wird es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt und dann angezündet, so explodirt es mit Heftigkeit. Im trocknen Zustande wird es vom Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft nicht verändert; im feuchten Zustande, oder wenn es in Wasser aufgelöst ist, wird es aber dadurch zersetzt. Selbst schweflichtsaures Gas wirkt fast gar nicht auf Schwefelwasserstoffgas, wenn beide Gasarten trocken sind; bei Berührung mit Wasser zersetzen sich aber beide, indem Wasser gebildet wird und freier Schwefel sich ausscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt etwas Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich dabei etwas schweflichte Säure, und Schwefel scheidet sich ab. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Schwefelwasserstoffgas. Chlorgas zersetzt dasselbe und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure, während Schwefel abgesetzt wird; Brom- und Jodgas thun dasselbe. Rauchende Salpetersäure zersetzt es ebenfalls, und zwar ziemlich gewaltsam, indem sich Schwefel abscheidet.

Das reine Schwefelwasserstoffgas wird von einer Auflösung von reinem Kali vollständig absorbirt; enthält es aber Wasserstoffgas, so geschieht die Absorption nicht vollständig. Enthält es Kohlensäuregas, so trübt es Kalkwasser, wenn es durch dasselbe geleitet wird.

Das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig, aber nicht in sehr grofser Menge vom Wasser absorbirt; das Wasser nimmt zwei bis drei Volume von diesem Gase auf. Die Auflösung ist farblos und riecht eben so unangenehm wie das Gas. Es röthet das Lackmuspapier, jedoch nicht sehr stark. Beim vollständigen Ausschlufs der Luft bleibt diese Auflösung unzersetzt; beim Zutritt der Luft zersetzt sie sich aber in kurzer Zeit, indem der im Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff oxydirt wird und Schwefel sich ausscheidet. Hierbei wird die Auflösung zuerst

Digitized by Google

milchicht, nach und nach verliert sie dann ihren Geruch, und der ausgeschiedene Schwefel sinkt zu Boden. Es hat immer eine weifse, nicht gelbliche Farbe. Durch Kochen kann der Schwefelwasserstoff aus seiner Auflösung verjagt werden, doch hält es schwer, in kurzer Zeit das Wasser dadurch geruchlos zu machen.

Die wäfsrige Auflösung des Schwefelwasserstoffs erleidet fast durch dieselben Substanzen eine Zersetzung, durch welche das Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Am leichtesten geschieht dies durch eine wäfsrige Auflösung von Chlor, so wie durch Brom und durch Jod; hierbei scheidet sich immer Schwefel aus, während Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Auch schweflichte Säure bewirkt leicht eine Zersetzung (S. 211.); Salpetersäure kann aber bei der Verdünnung, in welcher der Schwefelwasserstoff in der Auflösung enthalten ist, weniger auf denselben wirken.

Der Schwefelwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle Schwefelmetalle. Es giebt nur wenige Oxyde, welche durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden; von diesen wird weiter unten die Rede sein.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde Alkalien bilden, sind im Wasser auflöslich. Die Metalle der Alkalien verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel. Die Verbindungen, die sie damit eingehen, sind im reinsten Zustande weifsgelblich oder braun; sie ziehen alle aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefsen zu einer gelben Flüssigkeit. Sie können in manchen Fällen krystallisirt erhalten werden, und enthalten dann Krystallisationswasser. Die Auflösungen derselben in Wasser bläuen alle das rothe Lackmuspapier. Die alkalischen Schwefelmetalle, welche die geringste Menge Schwefel enthalten, lösen sich eigentlich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf, doch wird diese an der Luft gelb, und bekommt so dieselbe Farbe wie

Digitized by Google

die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle, welche mehr Schwefel enthalten. Auch nimmt die farblose Auflösung dieser alkalischen Schwefelmetalle im concentrirten Zustande, besonders in der Wärme, gepulverten Schwefel auf, wodurch sie ebenfalls eine gelbe Farbe bekommt und den Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle gleich wird, welche mehr Schwefel enthalten.

Die Auflösungen dieser Schwefelmetalle werden durch fast alle Säuren, selbst durch die schwächsten, zersetzt, und zwar immer unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas; das Metall verbindet sich dabei, wenn eine Sauerstoffsäure angewandt wird, als Oxyd mit derselben, und, wenn eine Wasserstoffsäure die Zersetzung bewirkt, mit dem Radical derselben. Selbst Salpetersäure zersetzt unter Schwefelwasserstoffgasentwickelung die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle. Enthält die alkalische Schwefelverbindung das Minimum von Schwefel, so müfste die Auflösung derselben eigentlich bei der Zersetzung durch eine Säure nicht getrübt werden; sie wird dabei jedoch immer mehr oder weniger durch abgeschiedenen Schwefel milchicht oder wenigstens opalisirend, weil es nicht möglich ist, die Auflösung von jeder Spur von überschüssigem Schwefel völlig frei zu erhalten. Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen mehr Schwefel, so wird bei der Zersetzung ihrer Auflösung vermittelst einer Säure zugleich Schwefel, immer als weifser Niederschlag, abgeschieden, und zwar desto mehr Schwefel, je mehr in der Verbindung davon enthalten war. — Schon die Kohlensäure der atmosphärischen Luft bewirkt diese Zersetzung; daher riechen diese Verbindungen, sowohl im trocknen, als auch im aufgelösten Zustande, schwach nach Schwefelwasserstoff.

Zersetzt man die Auflösungen der alkalischen Schwefelverbindungen, die viel Schwefel enthalten, durch eine Säure, am besten durch nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und zwar auf die Weise, dafs man die Auflösung

nach und nach in die Säure tröpfelt, während man das Ganze oft umschüttelt, so entwickelt sich immer Schwefelwasserstoffgas; doch bildet sich dann häufig statt des abgeschiedenen Schwefels ein ölartiger Körper, der zu Boden sinkt und aus Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel besteht. Dieser Körper wird mit der Zeit dicker von Consistenz, während sich Schwefelwasserstoffgas aus ihm entwickelt; er riecht nachher dem Schwefelwasserstoff nicht ganz ähnlich, sondern widerlicher als dieser. Nach längerer Zeit erstarrt er ganz an der Luft und besteht dann fast aus reinem Schwefel. — Es glückt nicht immer, diesen Körper zu erhalten. Eine sehr kleine Menge davon ist beständig dem aus Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle vermittelst einer Säure gefällten Schwefel beigemengt, und ist wohl die Ursache der weifslichen Farbe desselben.

Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen zugleich noch kohlensaures Alkali, wie z. B. die sogenannte Schwefelleber, so entwickelt sich bei der Zersetzung derselben, vermittelst eines Ueberschusses einer Säure, neben dem Schwefelwasserstoffgas auch Kohlensäuregas.

Werden die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle der Luft ausgesetzt, so erleiden sie, aufser durch den Kohlensäuregehalt der Luft, auch durch den Sauerstoffgehalt derselben eine Zersetzung und oxydiren sich zu unterschweflichtsauren Alkalien. Enthält die Schwefelverbindung das Minimum von Schwefel, so ist schon die Hälfte des entstandenen Alkali's hinreichend, um die gebildete unterschweflichte Säure zu sättigen; die andere Hälfte bleibt daher als reines, oder auch als kohlensaures Alkali in der Auflösung.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde alkalische Erden bilden, haben viel Aehnlichkeit mit den alkalischen Schwefelmetallen, sowohl hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien, als auch hin-

Digitized by Google

sichtlich ihrer übrigen Eigenschaften, doch lösen sie sich in Wasser schwerer auf, als diese. Von allen diesen Schwefelmetallen ist das Schwefelcalcium das schwerlöslichste, auch wenn es mit dem Maximum des Schwefels verbunden ist; Schwefelbaryum und Schwefelstrontium sind weit auflöslicher. Es können sich diese Schwefelmetalle auch mit Krystallisationswasser verbinden.

Die eigentlichen Erden und einige der eigentlichen Metalloxyde werden nur sehr schwierig in Schwefelmetalle verwandelt. Setzt man zu den neutralen Auflösungen ihrer Sauerstoffsalze Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so geschieht in den meisten Fällen die Zersetzung auf die Weise, dafs das Ammoniak die Erde oder das Metalloxyd fällt, während Schwefelwasserstoff frei wird. Dies ist der Fall bei den neutralen Auflösungen der Salze der Thonerde (S. 47.), der Beryllerde (S. 50.), der Thorerde (S. 53.), der Yttererde (S. 55.), der Ceroxyde (S. 57.), der Zirconerde (S. 60.) und wahrscheinlich auch des Chromoxyds (S. 200.). — Durch Schwefelwasserstoffgas werden die neutralen Auflösungen der Salze dieser Oxyde nicht verändert.

Die meisten Verbindungen des Schwefels mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser und in Auflösungen von Salzen ganz unauflöslich. Man bedient sich daher, sowohl bei qualitativen, als auch bei quantitativen Untersuchungen, ganz vorzüglich des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, um aus den Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde diese als Schwefelmetalle niederzuschlagen, da hierdurch in den meisten Fällen selbst Spuren von aufgelösten Metalloxyden vollständig gefällt werden; auch können die hierdurch entstehenden Niederschläge ihrer Natur nach oft sicherer erkannt werden, als es bei den Fällungen anderer Reagentien der Fall ist, da sie häufig eine ausgezeichnete Farbe besitzen. Schwefelwasserstoffgas und

Schwefelwasserstoff-Ammoniak sind deshalb die wichtigsten von allen Reagentien, welche bei chemischen Analysen gebraucht werden.

Die durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetalle haben eine ganz gleiche Zusammensetzung mit den in der Natur vorkommenden Schwefelmetallen, und unterscheiden sich von diesen nur durch ihre äufsere Beschaffenheit. Gegen die verschiedenen Reagentien verhalten sich diese Schwefelmetalle verschieden, doch zeigen sie alle gegen Königswasser und auch gegen Salpetersäure ziemlich ein gleiches Verhalten.

Kocht man sie im gepulverten Zustande anhaltend mit Königswasser, so oxydiren sie sich; es wird dadurch aber immer das Metall früher vollständig oxydirt, als der mit demselben verbundene Schwefel. Das oxydirte Metall löst sich in der Säure auf, nur dann nicht, wenn es mit der Chlorwasserstoffsäure oder mit der entstandenen Schwefelsäure eine Verbindung bildet, die unlöslich oder schwerlöslich ist, wie Silber und Blei. Der Schwefel oxydirt sich langsamer, so dafs, nach der vollständigen Zersetzung des Schwefelmetalles, noch reiner Schwefel zurückbleibt. Die Farbe des sich ausscheidenden Schwefels ist zuerst gewöhnlich grau, weil dieser noch mit unzersetztem Schwefelmetall gemengt ist; durch längeres Kochen oder Digeriren wird die Farbe desselben aber gelb. Den ausgeschiedenen Schwefel kann man abfiltriren und auf einem Platinblech erhitzen, um zu sehen, ob es wirklich reiner Schwefel ist; er mufs dann unter Entwickelung eines Geruches nach schweflichter Säure mit blauer Flamme brennen und keinen Rückstand, oder doch nur einen sehr geringen, hinterlassen. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit enthält aufser dem aufgelösten Metalle Schwefelsäure, denn es oxydirt sich immer ein Theil des Schwefels, und zwar, wegen des angewandten Ueberschusses von Königswasser, stets zu

Digitized by Google

Schwefelsäure, und nie zu einer niedrigeren Oxydationsstufe des Schwefels. Von der Gegenwart der Schwefelsäure kann man sich in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht überzeugen. Um den Schwefel des Schwefelmetalles vollkommen zu oxydiren, mufs man es gewöhnlich aufserordentlich lange mit Königswasser digeriren, und dies mehrmals erneuern.

Salpetersäure wirkt gegen Schwefelmetalle fast eben so wie Königswasser; nur entwickeln sich bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit Salpetersäure in der Wärme rothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Auch müssen die Schwefelmetalle eine längere Zeit mit Salpetersäure digerirt werden, als mit Königswasser, ehe der abgeschiedene Schwefel eine gelbe Farbe erhält. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit enthält ebenfalls Schwefelsäure. Das oxydirte Metall wird vollständig aufgelöst, wenn es in der Salpetersäure auflöslich ist, und wenn es mit der entstandenen Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung bildet. Bei der Digestion von Schwefelantimon und von Schwefelzinn mit Salpetersäure bleibt daher Schwefel mit Antimonoxyd und Zinnoxyd ungelöst zurück; so auch enthält nach der Digestion des Schwefelbleies mit Salpetersäure der abgeschiedene Schwefel mehr oder weniger schwefelsaures Bleioxyd, während ein anderer Theil des Bleioxyds als salpetersaures Salz aufgelöst bleibt. Schwefelquecksilber ist beinahe das einzige Schwefelmetall, welches durch Digestion mit Salpetersäure keine Zersetzung erleidet; durch Digestion mit Königswasser wird es aber auf die oben angeführte Art zerlegt.

Rauchende Salpetersäure wirkt bei weitem heftiger auf Schwefelmetalle als Königswasser und gewöhnliche Salpetersäure. Wird die rauchende Säure auf ein sehr fein gepulvertes trockenes Schwefelmetall gegossen, so entsteht in den meisten Fällen eine deutliche Feuererscheinung, und gewöhnlich wird nicht nur das Metall,

sondern selbst auch der Schwefel vollständig zu S
felsäure oxydirt, so dafs sich das Schwefelmetall
in schwefelsaures Metalloxyd verwandelt, welch
hinzugesetztem Wasser gewöhnlich vollständig
lich ist.

Gegen Chlorwasserstoffsäure verhalten sich
in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle verschieden.
fein zertheilten Zustande entwickeln die meisten d
ben, wenn sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäu
der Wärme behandelt werden, Schwefelwasserst
Dies ist vorzüglich bei den Schwefelmetallen der
deren Metalle mit Hülfe einer verdünnten Säure das
ser leicht zersetzen, wie Schwefeleisen und Schwef
gan; schwerer schon werden dadurch Schwefelzink,
noch weit schwerer, oder fast gar nicht, Schwefeln
und Schwefelkobalt zersetzt. Aber auch solche Sc
felmetalle, deren Metalle das Wasser mit Hülfe
Säure sehr schwer oder gar nicht zersetzen, werden
fein zertheilten Zustande beim Erwärmen mit conce
ter Chlorwasserstoffsäure oft ganz vollständig und
ter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zerle
Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Sch
felcadmium und Schwefelzinn. Hierbei scheidet sich,
das Schwefelmetall gerade so viel Schwefel enthält, als
forderlich ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzt
Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden,
kein Schwefel ab, und es erfolgt, wenn das entstande
Chlormetall nicht unlöslich ist, eine vollständige Auf
sung. Dies ist der Fall bei der Schwefelungsstufe d
Eisens und des Antimons, welche der niedrigsten Oxyd
tionsstufe dieser Metalle entspricht. Enthalten die Sch
felmetalle aber mehr Schwefel, als nöthig ist, um mit de
Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Sch
felwasserstoff zu bilden, so scheidet sich dieser überschü
sige Schwefel ab, während Schwefelwasserstoffgas en
weicht; es ist indessen schwer, den abgeschiedenen Schw

Digitized by Google

n rein gelber Farbe zu erhalten. Dies ist der Fall n höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwe-) und des Antimons.

egen sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure verhalch die im Wasser unlöslichen Schwefelmetalle auf ndere Weise. Manche derselben lösen sich in eiehr verdünnten Chlorwasserstoffsäure, und auch in n verdünnten Säuren leicht auf, während andere, die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff im Ueberschufs t, ganz unauflöslich in verdünnter Chlorwasserstoffund in andern verdünnten Säuren sind, wenn sie von der concentrirten Chlorwasserstoffsäure ziemeicht zersetzt werden. Hiernach lassen sich die efelmetalle, welche in den Auflösungen der Metall- durch Fällung mit Schwefelwasserstoff entstehen, ei ziemlich streng geschiedene Klassen theilen; nämn solche, die nicht aus sauren, sondern nur aus alhen, und bisweilen auch aus neutralen Auflösungen Metalloxyde durch einen Ueberschufs von Schwefelerstoff gefällt werden, und in solche, die aus den innten sauren Auflösungen der Metalloxyde durch Ueberschufs von Schwefelwasserstoff abgeschieden len. Die Metalloxyde selbst zerfallen in eben diese Klassen. In dem Abschnitte dieser Abtheilung, wo Verhalten der verschiedenen Metalloxyde gegen Reatien angeführt wurde, ist immer bemerkt worden, wie der Schwefelwasserstoff gegen neutrale und gegen re Auflösungen der Basen verhält. Weiter unten solindessen noch die verschiedenen Metalloxyde, je nachsich die Auflösungen derselben gegen Schwefelwassergas und gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak gleich r verschieden verhalten, in einer gedrängten Uebert zusammengestellt werden.

Die Schwefelmetalle der ersten Klasse, die o aus den alkalischen Auflösungen der Metalloxyde ersten Klasse durch Schwefelwasserstoff gefällt wer-

den, entstehen auch, wenn man zu den neutralen Auflösungen dieser Metalloxyde Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt. Um daher ein Metalloxyd der ersten Klasse als Schwefelmetall zu fällen, macht man die Auflösung desselben, wenn sie sauer ist, durch ein Alkali, am besten durch Ammoniak, neutral oder alkalisch, denn ein Ueberschufs von Alkali verhindert nicht die Fällung des Schwefelmetalles, und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Wenn auch das Metalloxyd durch den Ueberschufs des Alkali's gefällt wird, so verwandelt es sich doch vollständig und leicht in Schwefelmetall, sobald eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt wird. Man kann in diesem Fall einen ziemlichen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak anwenden, ohne zu befürchten, dafs dadurch auch nur etwas des gebildeten Schwefelmetalles aufgelöst wird. Die meisten Metalloxyde der ersten Klasse werden selbst aus den meisten ihrer neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, da zugleich mit der Bildung des Schwefelmetalles die Säure, an welche das Metalloxyd gebunden ist, frei, und das entstehende Schwefelmetall auflösen würde. Das ist indessen nur der Fall, wenn das Metalloxyd an eine starke (unorganische) Säure, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure u. s. w., gebunden ist. Einige Metalloxyde dieser Klasse, deren Schwefelmetalle sich in Säuren schwer auflösen, werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren neutralen Auflösungen theilweise als Schwefelmetall gefällt, wenn sie auch an starke Säuren gebunden sind; die Fällung hört aber auf, sobald eine gehörige Menge Säure durch die Entstehung des Schwefelmetalles frei geworden ist, da diese dann die fernere Bildung von Schwefelmetall verhindert. Von dieser Art sind die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze.

Sind hingegen die Metalloxyde dieser Klasse an sehr schwache organische Säuren gebunden, so können diesel-

Digitized by Google

ben aus ihren Auflösungen theilweise, bisweilen auch vollständig als Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. So wird Zinkoxyd vollständig gefällt, wenn es an Essigsäure gebunden ist; und selbst wenn die Auflösung des neutralen essigsauren Zinkoxyds stark mit Essigsäure versetzt worden ist, so kann aus derselben das Zinkoxyd vollständig als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden. Ist hingegen auch nur eine kleine Menge von einer starken unorganischen Säure in der Auflösung, so ist die Abscheidung des Zinkoxyds als Schwefelzink nicht vollständig. Auch Kobaltoxyd und Nickeloxyd werden aus neutralen essigsauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetalle niedergeschlagen; wird hingegen zu der neutralen essigsauren Auflösung jener Oxyde freie Essigsäure gesetzt, so wird nichts gefällt, und die ganze Menge des Oxyds bleibt nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Auch aus einer Auflösung von neutralem essigsauren Manganoxydul wird im Anfange keine Fällung durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt; nach einiger Zeit scheidet sich indessen etwas Schwefelmangan ab. Wird indessen zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird nichts vom Schwefelmangan niedergeschlagen. Aus einer neutralen Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd scheidet sich durch Schwefelwasserstoffgas schwarzes Schwefeleisen ab; enthält sie indessen freie Essigsäure, so entsteht nur ein gelblichweifser Niederschlag von Schwefel.

Die Schwefelmetalle zweiter Klasse sind Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Oxyde zweiter Klasse, das heifst, solcher Oxyde, die sich aus ihren sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen lassen. Wenn man ein Metalloxyd der zweiten Klasse aus seiner sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall fällt, so unterscheidet sich in den meisten Fällen der zuerst gebildete Niederschlag

Digitized by Google

durch eine ähnliche Verwandtschaft beider zu einander, wie die Sauerstoffsäuren zu den Sauerstoffbasen, und Fluorkiesel, Fluorbor und einige andere Fluorverbindungen zu basischen Fluormetallen haben. Die Substanzen, welche die Verbindungen des Schwefels mit Metallen, deren Oxyde Säuren sind, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder mit den Verbindungen des Schwefels mit Metallen, deren Oxyde Basen sind, bilden, gleichen in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffsalzen, oder den Kiesel- und Borfluormetallen; sie sind von Berzelius entdeckt, und von ihm Schwefelsalze genannt worden. Es sind besonders die Verbindungen des Schwefels mit Arsenik, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Antimon, Zinn und Tellur, welche mit Schwefelverbindungen basischer Metalle diese salzartigen Verbindungen bilden, von denen viele krystallisirt und mit Krystallisationswasser erhalten werden können. Die Schwefelsalze, welche ein alkalisches Schwefelmetall, oder ein Schwefelmetall einer alkalischen Erde zur Base haben, lösen sich gewöhnlich in Wasser auf, während die, welche Schwefelverbindungen von eigentlichen Metallen enthalten, gewöhnlich unauflöslich in Wasser zu sein scheinen.

Die wichtigsten bis jetzt dargestellten Schwefelsalze sind folgende:

Arsenikschweflige Schwefelsalze, Sulfarseniate. Diese enthalten das Schwefelarsenik, das der Arseniksäure analog zusammengesetzt ist ($As + 5S$). Nach Berzelius haben sie folgende Eigenschaften: Die Farbe derselben ist verschieden; die, welche alkalische Schwefelmetalle zur Base haben, sind im wasserfreien Zustande citronengelb; wenn sie Krystallisationswasser haben, sind sie farblos, oder nur gelblich. Sie schmecken hepatisch und haben einen höchst ekelhaften Nachgeschmack. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren werden die arsenikschwefligen Schwefelsalze zersetzt, wenn sich das basische Schwefelmetall in denselben leicht da-

Digitized by Google

durch zersetzen läfst; es entwickelt sich dann aus diesem Schwefelwasserstoffgas, während das Schwefelarsenik als gelber Niederschlag gefällt wird, doch scheidet sich die ganze Menge desselben erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen ab. Wird eine sehr verdünnte Auflösung eines arsenikgeschwefelten Salzes durch eine Säure zersetzt, so entsteht kein Aufbrausen, sondern die Flüssigkeit riecht nur nach Schwefelwasserstoff. Selbst wenn man Kohlensäure durch die Auflösung dieser Salze leitet, wird dadurch Schwefelarsenik gefällt.

Diejenigen arsenikschwefligen Schwefelsalze, welche durch die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden, der Beryllerde und der Yttererde, so wie durch einige wenige der eigentlichen Metalle gebildet werden, lösen sich in Wasser auf, die übrigen sind darin unauflöslich. Durch Alkohol werden die Auflösungen dieser Salze zersetzt; es wird dadurch ein basisches Salz gefällt, während ein Salz mit der doppelten Menge von Schwefelarsenik in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wird die Hälfte des Alkohols oder etwas mehr von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit abdestillirt, so setzen sich beim Erkalten Gruppen von gelben glänzenden Krystallschuppen ab, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering ist. Diese Krystallschuppen schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel, und bestehen aus der höchsten Schwefelungsstufe des Arseniks, die noch mehr Schwefel enthält, als die, welche der Arseniksäure entspricht. Durch ferneres Abdampfen wird aus der Flüssigkeit noch eine niedrigere Schwefelungsstufe mit rother Farbe abgeschieden.

Durch trockne Destillation verlieren die neutralen arsenikschwefligen Salze einen Theil Schwefel und werden in arsenichtschweflige Salze verwandelt; die basischen Salze hingegen bleiben dadurch unverändert. Erhitzt man sie beim Zutritt der Luft, so zersetzen sie sich ziemlich leicht und hinterlassen die Base blofs oxydirt oder an

Digitized by Google

Schwefelsäure gebunden; bisweilen enthält der Rückstand auch Arseniksäure. Die Auflösungen dieser Salze werden durch Metalloxyde so zersetzt, dafs sich ein arseniksaures Sauerstoffsalz bildet und in der Flüssigkeit auflöst, während sich ein arsenikschwefliges Schwefelsalz mit Ueberschufs von Base ausscheidet.

In concentrirten Auflösungen erhalten sich die arsenikschwefligen Schwefelsalze ziemlich gut beim Zutritte der Luft; in verdünnten Auflösungen werden sie aber beim Zutritte der Luft zersetzt, doch geschieht dies nur langsam, und es vergehen mehrere Monate, ehe die Zersetzung vollständig bewirkt ist. Die Auflösung trübt sich dabei, und es wird Schwefelarsenik und Schwefel abgeschieden; die Flüssigkeit enthält dann, aufser dem noch unzersetzten Salze, arsenichtsaures und unterschweflichtsaures Salz, welches nach völliger Zersetzung in schwefelsaures verwandelt ist.

Arsenichtschweflige Schwefelsalze, Sulfarsenite. Diese enthalten das der arsenichten Säure analog zusammengesetzte Schwefelarsenik ($As+3S$). Sie können, nach Berzelius, nur auf trocknem Wege neutral und in fester Form erhalten werden, da die Auflösungen derselben bei einem gewissen Grade der Concentration zersetzt werden, indem sich ein braunes Pulver abscheidet, welches ein unterarsenichtschwefliges Salz ist, während ein basisch arsenikschwefliges Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt; die vollständige Zersetzung geschieht jedoch nicht eher, als bis letzteres krystallisirt. Durch Verdünnung mit Wasser und Aufkochen wird der braune Niederschlag wieder aufgelöst und das arsenichtschweflige Salz wieder gebildet. Die Zersetzung erfolgt ebenfalls, wenn man diese auf trocknem Wege bereiteten Salze mit einer geringen Menge Wasser behandelt, so wie auch, wenn man eine verdünnte Auflösung des arsenichtschwefligen Salzes mit Alkohol vermischt, wodurch ein basisches Salz gefällt wird, welches dann die eben

Digitized by Google

erwähnte Zersetzung erleidet und sich in wenigen Augenblicken schwarz färbt. Wenn man zu den Auflösungen der basischen arsenichtschwefligen Salze von Baryum, Calcium und Ammonium Alkohol setzt, so wird das hierdurch gefällte basische Salz nicht weiter zersetzt; es erleidet diese Zersetzung nur dann, wenn sich in der Auflösung ein neutrales Salz befand, oder ein solches, das Schwefelarsenik im Ueberschufs enthält.

Die arsenichtschwefligen Salze mit alkalischer Base werden durch trockne Destillation nicht zersetzt; auch kann die alkalische Schwefelbase beim Glühen mehrere Male so viel Schwefelarsenik behalten, als zu ihrer Sättigung nöthig ist. Die übrigen Salze werden durch trockne Destillation zersetzt; es destillirt dabei Schwefelarsenik über, und es bleibt entweder ein basisches Salz, oder auch die Schwefelbase allein zurück.

Die arsenichtschwefligen Salze verhalten sich zu Metalloxyden, zu Säuren, zur Luft und beim Glühen an der Luft den arsenikschwefligen analog.

Die unterarsenichtschwefligen Schwefelsalze, Hyposulfarsenite, enthalten das rothe Schwefelarsenik, dem keine Oxydationsstufe des Arseniks entspricht (As+2S). Sie haben eine rothe oder eine dunkelbraune Farbe. Die auf trocknem Wege bereiteten neutralen Verbindungen werden, nach Berzelius, vom Wasser zersetzt; es setzt sich dabei schwarzes oder dunkelbraunes Schwefelarsenik, im Minimum von Schwefel, ab, während sich ein arsenikschwefliges Salz auflöst. Die meisten dieser Salze sind in Wasser unauflöslich; durch Säuren wird aus ihnen rothes Schwefelarsenik abgeschieden.

Die molybdänschwefligen Schwefelsalze, Sulfomolybdate, enthalten das braune Schwefelmolybdän, welches der Molybdänsäure analog zusammengesetzt ist (Mo+3S), und haben, nach Berzelius, folgende Eigenschaften: Die Verbindungen des Schwefelmolybdäns mit alkalischen Schwefelmetallen und den Schwe-

Digitized by Google

felmetallen der alkalischen Erden lösen sich in Wasser auf. Die Auflösung hat im neutralen Zustande eine schöne rothe Farbe; enthält sie einen Ueberschufs von Schwefelmolybdän, so ist sie braun, und mit einem Ueberschufs an Schwefelbase ist sie gelb. Die molybdänschwefligen Schwefelsalze können krystallisirt erhalten werden; die Krystalle sind entweder braun, rubinroth, oder rubinroth im Durchsehen, und schön grün im zurückgeworfenen Licht, ähnlich den grünen Flügeln verschiedener Käfer. Durch Säuren wird aus ihnen schwarzbraunes Schwefelmolybdän abgeschieden und Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Durch trockene Destillation werden sie zersetzt. Die Zersetzung geschieht entweder so, dafs sich die Schwefelbase mit einem Theile des Schwefels vom Schwefelmolybdän verbindet, und es löst sich dann nachher bei Behandlung mit Wasser diese höhere Schwefelungsstufe der Base auf, während graues Schwefelmolybdän, im Minimum von Schwefel, ungelöst zurückbleibt, oder die Zersetzung geschieht so, dafs der Schwefel, wenn die Base nicht höher geschwefelt werden kann, entweicht, und der Rückstand enthält dann eine Verbindung, oder nur ein Gemenge von grauem Schwefelmolybdän mit der Schwefelbase. An der Luft erhalten sich die concentrirten neutralen Auflösungen ziemlich gut; wenn die Auflösungen aber einen Ueberschufs, entweder von basischem Schwefelmetall, oder von einer Sauerstoffbase enthalten, so zersetzen sie sich beim Zutritt der Luft sehr schnell. Die verdünnten Auflösungen der neutralen Salze werden an der Luft allmählig dunkel gefärbt; die Base oxydirt sich dabei theilweise zu einem unterschweflichtsauren Salze, während zugleich in der Flüssigkeit ein Schwefelsalz mit Ueberschufs an Schwefelmolybdän gebildet wird; dieses zersetzt sich endlich auch, und es wird Schwefelmolybdän abgeschieden. Die Flüssigkeit bekommt eine blaue Farbe, und enthält dann die oxydirte Base, welche theils mit einer der Säuren des Schwefels, theils mit Molybdän-

Digitized by Google

säure verbunden ist; die blaue Farbe der Flüssigkeit rührt von molybdänsaurem Molybdänoxyd her. Diese Zersetzung geht indessen so langsam vor sich, dafs dabei die Auflösung eintrocknet und das Salz mehrere Male von neuem aufgelöst werden mufs, ehe die Zersetzung vollständig geschieht.

Die molybdänüberschwefligen Schwefelsalze, Hypersulfomolybdate, enthalten eine höhere Schwefelungsstufe des Molybdäns, die doppelt so viel Schwefel enthält, als das graue Schwefelmolybdän (Mo + 4S), und von welcher es keine entsprechende Sauerstoffverbindung des Molybdäns giebt. Diese Salze haben alle eine dunkelgelbe oder rothe Farbe und krystallisiren selten. Sie sind im Wasser unauflöslich, mit Ausnahme der mit alkalischer Base; diese sind zwar auch in kaltem Wasser fast unauflöslich, doch lösen sie sich in kochendem Wasser auf und setzen sich beim Erkalten nicht wieder aus der Auflösung ab. Die Auflösung hat eine tief rothe Farbe. Säuren entwickeln aus diesen Salzen Schwefelwasserstoffgas und scheiden flockiges, schön dunkelrothes Schwefelmolybdän aus ihnen ab.

Die wolframschwefligen Schwefelsalze, Sulfowolframiate, enthalten ein der Wolframsäure entsprechendes Schwefelwolfram (W + 3S). Die auflöslichen wolframschwefligen Schwefelsalze haben eine gelbe oder rothe Farbe. Die Auflösungen derselben zersetzen sich sehr langsam an der Luft, und können bei gelinder Wärme an offner Luft zur Krystallisation abgedunstet werden. Bleiben die Auflösungen längere Zeit der Luft ausgesetzt, so wird die Farbe derselben allmählig heller; es scheidet sich dann Schwefelwolfram und Schwefel ab, während ein wolframsaures und ein schwefelsaures Salz aufgelöst bleibt. Wenn die Flüssigkeit überschüssige Base enthält, geschieht die Zersetzung sehr rasch.

Von den vanadinschwefligen Schwefelsalzen, Sulfovanadate, die das der Vanadinsäure ent-

Digitized by Google

sprechende Schwefelvanadin (V+3S) enthalten, sind die mit alkalischen Schwefelbasen leichtlöslich, die mit den Schwefelbasen der alkalischen Erden schwerlöslich, und die mit den übrigen Schwefelmetallen unlöslich. Sie sind dunkelbraun, ihre Lösung in Wasser ist braun; Alcohol fällt sie aus derselben.

Vanadinschweflige Schwefelsalze, Sulfovanadite, enthalten die niedrigere Schwefelungsstufe des Vanadins (V+2S). Die mit alkalischer Schwefelbase sind im Wasser löslich; die Auflösung hat eine sehr schöne purpurrothe Farbe. Man erhält dieselbe, wenn man Schwefelwasserstoffgas in vanadinsaures Kali leitet. Ein geringer Gehalt von fremden Metallen zerstört die schöne Farbe der Auflösung.

Die tellurschwefligen Schwefelsalze, Sulfotellurite, enthalten ein Schwefeltellur, welches der tellurichten Säure entspricht (Te+2S). Sie lösen sich in Wasser auf, wenn sie ein Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde als Schwefelbase enthalten; die Auflösungen werden an der Luft schnell zersetzt. Im trocknen Zustande halten sich diese Salze lange; aber die geringste Feuchtigkeit trägt dazu bei, sie zu zersetzen. Die Schwefelbase wird dabei in ein unterschweflichtsaures Salz verwandelt und das Schwefeltellur abgesetzt. In einem bedeckten Gefäfse können die meisten tellurschwefligen Salze geglüht werden, ohne sich zu zersetzen. Die Salze der schwächeren Basen zersetzen sich aber beim Glühen, indem der Schwefel aus dem Schwefeltellur ausgetrieben wird, und das Tellur darauf einen Theil Schwefel aus der Schwefelbase austreibt; es bleibt dann eine metallischglänzende Metallmasse zurück, die aus Tellurmetall und Schwefelmetall besteht.

Die antimonschwefligen Schwefelsalze, Sulfantimoniate, enthalten ein Schwefelantimon, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist (Sb+5S), und das sie, bei Behandlung mit Säuren, unter Schwefel-

Digitized by Google

wasserstoffentwickelung ausscheiden. Die antimonschwefligen Schwefelsalze, welche ein alkalisches Metall als Schwefelbase enthalten, sind in Wasser auflöslich und können krystallisirt erhalten werden; die Krystalle sind farblos oder von schwachgelblicher Farbe, und geben bei trockener Destillation keinen Schwefel. Glüht man sie beim Ausschlufs der Luft, und bringt den Rückstand an die Luft, so zerfällt er zu einem voluminösen Pulver. Bleiben die Krystalle lange der Luft ausgesetzt, so erleiden sie allmählig eine Zersetzung und werden auf der Oberfläche rothbraun von sich ausscheidendem Schwefelantimon.

Die unterantimonichtschwefligen Schwefelsalze, Hyposulfantimonite, enthalten das gewöhnliche Schwefelantimon mit dem Minimum von Schwefel ($Sb + 3S$). Sie sind noch nicht künstlich dargestellt worden, kommen aber sehr häufig in der Natur krystallisirt vor, und bilden eine Reihe von Schwefelsalzen, die in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht sehr wichtig sind.

Die zinnschwefligen Schwefelsalze, Sulfostannate, enthalten das dem Zinnoxyd entsprechende Schwefelzinn ($Sn + 2S$). Die Verbindungen mit Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden sind im Wasser löslich, aus welcher Auflösung sie durch Alkohol gefällt werden können, wobei die mit alkalischer Base eine ölartige Consistenz annehmen. Sie können, ohne zersetzt zu werden, beim Ausschlufs der Luft geglüht werden.

Aufser den Schwefelverbindungen der Metalle, deren Oxyde Säuren sind, können auch Verbindungen des Schwefels mit einigen andern Körpern Schwefelsalze mit basischen Schwefelmetallen bilden. Zu diesen gehört besonders der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff.

Wasserstoffschweflige Schwefelsalze, Sulfhydrate, sind von Berzelius die Verbindungen ge-

nannt worden, welche der Schwefelwasserstoff mit Schwefelbasen bildet. Es können sich nur die Schwefelmetalle der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden mit dem Schwefelwasserstoff zu diesen Salzen verbinden; man erhält sie, wenn das Schwefelwasserstoffgas lange durch die Auflösungen der Alkalien und alkalischen Erden geleitet wird. Das Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches als Reagens angewandt wird, gehört daher auch zu dieser Klasse von Salzen, wenn es gut bereitet worden ist. Die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit den alkalischen Schwefelmetallen können beim Ausschlufs der Luft geglüht werden, ohne sich zu zersetzen; das wasserstoffschweflige Schwefelbarium und Schwefelstrontium verlieren aber beim Glühen ihren Schwefelwasserstoffgehalt. Die Salze mit Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium als Base können nur in aufgelöstem Zustande erhalten werden. Die wasserstoffschwefligen Salze haben sehr viel Aehnlichkeit mit dem Schwefelmetalle, welches in ihnen als Base enthalten ist, und gleichen diesem fast in jeder Hinsicht. Man kann sie nur dadurch von diesem unterscheiden, dafs man zu den concentrirten Auflösungen derselben eine concentrirte neutrale Auflösung von einem Zinkoxyd-, Manganoxydul- oder Eisenoxydulsalz setzt; es bildet sich dann in beiden Fällen ein unlösliches Schwefelmetall, aber in den Auflösungen der wasserstoffschwefligen Salze wird dadurch zugleich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas bewirkt, die in der Auflösung eines blofsen alkalischen Schwefelmetalles nicht statt findet. Die Auflösungen dieser Schwefelsalze sind eigentlich farblos; sie werden aber beim Zutritt der Luft sehr leicht zersetzt, weil sich ein Theil der Schwefelbase zu einem unterschweflichtsauren Salze oxydirt, während ein anderer in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht, indem nur der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs oxydirt wird, während der Schwefel desselben sich mit der Schwefelbase verbindet. Aus diesem Grunde werden die

Digitized by Google

farblosen Auflösungen bei Berührung mit der Luft sogleich gelb, was namentlich beim wasserstoffschwefligen Schwefelammonium der Fall ist.

Kohlenschweflige Schwefelsalze, Sulfocarbonate, sind Verbindungen von Schwefelkohle (C + 2S) mit Schwefelbasen; der Schwefelkohlenstoff verbindet sich aber nur schwierig mit diesen. Die Salze, welche ein alkalisches Schwefelmetall als Base enthalten, haben eine gelbe Farbe, welche dunkler als die der Schwefelleber ist. Sie schmecken zuerst kühlend und pfefferartig, und haben einen hepatischen Nachgeschmack. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen zersetzen sie sich. Die kohlenschwefligen Schwefelsalze, welche ein alkalisches Schwefelmetall als Base haben, schmelzen zuerst, und zersetzen sich dann auf die Weise, dafs das basische Schwefelmetall mehr Schwefel aufnimmt, während Kohle abgeschieden wird. Die Salze, welche Schwefelmetalle der alkalischen Erden und der eigentlichen Metalle enthalten, verlieren den Schwefelkohlenstoff beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen. — Trockne kohlenschweflige Salze, so wie auch concentrirte Auflösungen derselben, erleiden nur geringe Veränderungen durch Einwirkung der Luft. Die verdünnten Auflösungen zersetzen sich sehr schnell an der Luft; selbst beim Ausschlufs der Luft werden sie durch Kochen zersetzt, indem, unter Zersetzung des Wassers, ein kohlensaures Salz gebildet wird und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Die Schwefelsalze, welche Metalle von Alkalien und alkalischen Erden zur Base haben, lösen sich in Wasser auf; die andern sind in Wasser unauflöslich, lösen sich aber in gröfserer oder geringerer Menge in den Auflösungen jener kohlenschwefligen Salze auf. Wird ein im Wasser auflösliches kohlenschwefliges Salz mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so scheidet sich ein ölartiger gelber Körper ab, der zuerst von Zeise dargestellt worden ist; dieser besteht aus einer Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff, welcher

letzterer durch Zersetzung des basischen Schwefelmetalles gebildet worden ist. Anfangs sieht die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung einer gelben Milch ähnlich, und es dauert eine Weile, ehe sich der ölartige Körper ansammelt.

Aufser den angeführten Schwefelverbindungen bilden noch mehrere andere mit den basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze; diese sind indessen theils noch gar nicht dargestellt, theils noch fast gar nicht näher untersucht worden, weshalb ihre Eigenschaften hier nicht näher angeführt werden können. Im Allgemeinen kann man zwar annehmen, dafs ein im Wasser unlösliches Schwefelmetall, wenn es im frisch gefällten Zustande sich in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht auflöst, mit basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze bilden kann; es finden jedoch mehrere Ausnahmen hiervon statt. Auch die Auflöslichkeit eines gefällten unlöslichen Schwefelmetalles in einer Auflösung von reinem Kali zeigt schon die Fähigkeit desselben, mit basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze zu bilden. Gewöhnlich lösen sich alle die Schwefelmetalle, welche in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, auch in einer Auflösung von Kali auf, während alle basischen Schwefelmetalle ganz unauflöslich darin sind, wenn auch die Oxyde dieser Metalle sich mit Leichtigkeit darin auflösen. Wird ein Schwefelmetall in einer Auflösung von Kali aufgelöst, so oxydirt sich ein Theil des Metalles auf Kosten des Kali's, und das gebildete saure Oxyd verbindet sich mit dem nicht reducirten Theile des Kali's zu einem Kalisalze, während das gebildete Kalium sich mit dem Schwefel, dessen Metall oxydirt worden ist, zu Schwefelkalium verbindet und mit dem unzersetzten Theile des Schwefelmetalles ein auflösliches Schwefelsalz bildet. Die Auflösung in Kali enthält also, aufser dem gebildeten Schwefelsalze, auch immer ein Sauerstoffsalz, das sich manchmal als schwerlösliches Salz aus der Auflösung ab-

Digitized by Google

scheidet. Setzt man eine verdünnte Säure im Ueberschufs zu einer solchen Auflösung eines Schwefelmetalles in einer Auflösung von Kali, so wird das Schwefelmetall wieder gefällt, und es entwickelt sich dabei kein Schwefelwasserstoffgas; es verbindet sich dann die Säure mit dem Kali, und das vorher gebildete Schwefelkalium wird durch das Metalloxyd in Schwefelmetall und in Kali verwandelt.

Auch in einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron sind einige Schwefelmetalle, wie Schwefelarsenik, Schwefelantimon u. s. w., auflöslich; es entstehen hierbei dieselben Produkte, wie bei der Auflösung in reinem Kali, und es entweicht keine Kohlensäure, da saures kohlensaures Alkali gebildet wird. Das Schwefelantimon im Minimum von Schwefel löst sich jedoch nur beim Kochen in Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron auf, und der gröfste Theil des im gebildeten Schwefelkalium oder Schwefelnatrium aufgelösten Schwefelantimons scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder aus, weil es in der Kälte weniger auflöslich darin ist.

Die meisten im Wasser auflöslichen Salze, welche aus einer alkalischen Base und einer metallischen Säure bestehen, die durch Schwefelwasserstoffgas in ein im Wasser unlösliches Schwefelmetall zersetzt werden kann, werden, wenn dieses Gas durch ihre Auflösungen geleitet wird, in Schwefelsalze verwandelt, und bleiben als solche im Wasser aufgelöst. Wird zu der Auflösung verdünnte Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs gesetzt, so scheidet sich das unlösliche Schwefelmetall aus, während Schwefelwasserstoffgas entweicht.

Wegen der grofsen Wichtigkeit, bei chemischen Untersuchungen das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde genau zu kennen, soll hier eine gedrängte Uebersicht davon gegeben werden.

Digitized by Google

Erste Klasse. Metalloxyde, die nicht aus ihren durch starke verdünnte Säuren sauer gemachten Auflösungen, sondern nur aus alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, und aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden können:

1. Manganoxydul, so wie auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans.
2. Eisenoxydul und Eisenoxyd.
3. Zinkoxyd.
4. Kobaltoxyd.
5. Nickeloxyd.
6. Uranoxydul und Uranoxyd.

Aus neutralen Auflösungen werden durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak noch folgende Metalloxyde, aber nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, gefällt:

1. Thonerde.
2. Beryllerde.
3. Thorerde.
4. Yttererde.
5. Ceroxydul.
6. Zirconerde.
7. Titansäure.
8. Chromoxyd (?).
9. Tantalsäure.

Die Auflösungen der reinen Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelt, bleiben aber als solche oder als wasserstoffschweflige Schwefelsalze aufgelöst. Die neutralen Auflösungen der Salze der Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert.

Zweite Klasse. Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können.

Digitized by Google

Erste Abtheilung. Metalloxyde, die zu gleicher Zeit aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, und aus ihren neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden können, und deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind:

1. Cadmiumoxyd.
2. Bleioxyd.
3. Wismuthoxyd.
4. Kupferoxydul und Kupferoxyd.
5. Silberoxyd.
6. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.
7. Palladiumoxydul.
8. Rhodiumoxyd.
9. Osmiumoxyd.

Zweite Abtheilung. Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle, wiewohl oft erst nach längerer Zeit (S. 448.), gefällt werden, aus neutralen oder alkalischen Auflösungen hingegen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht vollständig gefällt werden können, weil sich die Schwefelmetalle dieser Oxyde in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak mehr oder weniger leicht auflösen, aus welcher Auflösung sie durch eine verdünnte Säure als Schwefelmetalle wieder gefällt werden können:

1. Platinoxydul und Platinoxyd.
2. Iridiumoxyd.
3. Goldoxyd.
4. Zinnoxydul und Zinnoxyd.
5. Antimonoxyd, antimonichte Säure und Antimonsäure.
6. Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure.
7. Wolframsäure.

Digitized by Google

8. Vanadinoxyd und Vanadinsäure.
9. Tellurichte Säure und Tellursäure.
10. Selenichte Säure.
11. Arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Zinnoxydul gehört eigentlich zur ersten Abtheilung dieser Klasse; es wird indessen von einem grofsen Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, da dieses immer überschüssigen Schwefel enthält, in Schwefelzinn, im Maximum von Schwefel, verwandelt, und deshalb in Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst (S. 174.). Auch die Wolframsäure gehört eigentlich nicht hieher, da Schwefelwolfram fast nur aus der Auflösung desselben in Schwefelwasserstoff - Ammoniak durch verdünnte Säuren, und nicht aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann (S. 311.). Auch die Vanadinsäure und das Vanadinoxyd können eigentlich auch nur aus ihren Auflösungen in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure als Schwefelvanadin gefällt werden (S. 196 und 315.).

Zu dieser Klasse von Oxyden können die nicht gerechnet werden, in deren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas eine Desoxydation, und daher ein Absatz von Schwefel bewirkt wird, wie in den Auflösungen des Eisenoxyds, der Chromsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und der schweflichten Säure.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs die Auflösungen der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle sich gegen Schwefelwasserstoff eben so verhalten, wie die Auflösungen der entsprechenden Oxyde.

Die Schwefelmetalle haben alle ein ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohr. Wenn sie auf der Kohle oder in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre durch die Löthrohrflamme erhitzt werden, so entwickeln sie alle schweflichte Säure, von der die kleinsten Mengen sehr leicht durch den Geruch erkannt werden können. Erhitzt man sie in einer offnen Glasröhre und schiebt ein befeuch-

tetes

tetes Fernambuckpapier in den obern Theil der Röhre, so wird dies gebleicht, wenn die Menge der sich entwickelnden schweflichten Säure auch nur gering ist (S. 210.). Man mufs dies besonders bei Untersuchung solcher Substanzen nicht unterlassen, welche Schwefelantimon enthalten, da dann bisweilen der schwache Geruch des Antimonoxyds den der schweflichten Säure weniger bemerkbar machen könnte. Oft wird dabei auch Schwefel sublimirt, oft aber auch nicht; dies hängt meistentheils von der mehr oder weniger geneigten Lage der Glasröhre während der Erhitzung ab. — Gegen eine Perle von Kieselsäure und Soda verhalten sich Substanzen, welche Schwefelmetalle enthalten, wie schwefelsaure Salze (S. 205); wenn indessen das mit dem Schwefel verbundene Metall diese Perle färben sollte, so kann man sich noch durch das Löthrohr auf eine andere Weise ganz unzweideutig von der Gegenwart des Schwefels überzeugen; man schmilzt dann die Substanz auf Kohle mit Soda, und legt sie darauf auf Silberblech, auf welchem man sie befeuchtet. Bei Gegenwart eines Schwefelmetalles entsteht ein schwarzer oder dunkelgelber Fleck auf dem Silber (S. 205.).

Wenn bei der Untersuchung der Schwefelmetalle vor dem Löthrohr der Hauptzweck ist, das Metall zu entdecken, so mufs man in den meisten Fällen zuerst durch Rösten den Schwefel so gut wie möglich fortzubrennen suchen. Von den in der Natur vorkommenden Schwefelmetallen wählt man deshalb dünne Scheiben, welche von der Luft besser durchdrungen werden, und sucht die runden und dicken zu vermeiden. Im Anfange giebt man auch ein schwaches Feuer, damit die Masse nicht schmilzt; wenn die Masse aber dennoch geschmolzen ist, so thut man besser, ein anderes Probestückchen zu wählen, oder die geschmolzene Masse zu pulvern. Nachdem die Röstung bis zu einem gewissen Grade geschehen ist, schmelzen gewisse Schwefelmetalle nicht mehr; man kann dann ein stärkeres Feuer geben, um das schwefelsaure Salz,

Digitized by Google

das sich gewöhnlich beim Rösten bildet, zu zerstören. Die Röstung geschieht recht gut auf Kohle.

Erst wenn die Röstung vollendet ist, kann man sich mit Vortheil der Reactionen der Flüsse bedienen. Besonders aber mufs aller Schwefel so viel als möglich entfernt worden sein, wenn die entstandenen Metalloxyde durch Soda reducirt werden sollen, weil sonst wieder Schwefelmetalle gebildet werden, die man nicht so gut wie die Metalle selbst erkennen kann, oder die von dem gebildeten Schwefelnatrium aufgelöst und beim Waschen mit Wasser fortgeführt werden. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 102.)

Die Schwefelmetalle sind beim Ausschlufs der Luft feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltenen Metalle nicht flüchtig sind. Die flüchtigen Metalle hingegen bilden flüchtige Schwefelmetalle, doch scheinen diese oft nicht ganz so flüchtig wie die in ihnen enthaltenen Metalle zu sein, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik und Schwefelselen.

Durch's Glühen beim Ausschlufs der Luft verlieren mehrere höhere Schwefelungsstufen der Metalle einen Theil ihres Schwefels und verwandeln sich in niedrigere Schwefelungsstufen; es ist jedoch schwer, so vollständig allen überschüssigen Schwefel abzutreiben, dafs die niedrige Schwefelungsstufe sehr rein zurückbleibt. Von dieser Art sind die höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies), des Kupfers, des Zinns (Musivgold) und des Antimons. — Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die meisten Schwefelmetalle in basisch schwefelsaure Oxyde verwandelt. Wie sich die zusammengesetzten Schwefelmetalle (Schwefelsalze) bei höherer Temperatur verhalten, ist schon oben gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle ähneln sich im Aeufsern nicht sehr. Einige von denen, die in der Natur vorkommen, haben metallischen Glanz, wie Metalle selbst, welcher

Digitized by Google

andern fehlt. Die, welche künstlich auf nassem Wege hervorgebracht werden, haben oft sogar bei ganz gleicher Zusammensetzung eine ganz andere Farbe, als die, welche in der Natur vorkommen, und die, welche auf trocknem Wege dargestellt werden. So hat z. B. das in der Natur vorkommende, und das auf trocknem Wege gebildete Schwefelantimon eine schwarze Farbe und metallischen Glanz, während das auf nassem Wege bereitete von rother Farbe und ohne metallischen Glanz ist; das natürlich vorkommende und künstlich durch Sublimation erhaltene Schwefelquecksilber ist roth, das auf nassem Wege gebildete schwarz.

Viele von den künstlich auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetallen, besonders viele von denen, welche aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak dargestellt worden sind, oxydiren sich aufserordentlich leicht an der Luft, was bei denen, die in der Natur vorkommen, nicht so leicht der Fall ist. Deshalb färbt sich das gefällte schwarze Schwefeleisen schon auf dem Filtrum braunroth, das Schwefelmangan braun, u. s. w.

Die Schwefelwasserstoffsäure ist so leicht durch den Geruch zu erkennen, dafs man zu ihrer Entdeckung kaum eines andern Mittels bedarf, selbst wenn die Menge derselben nur gering ist. Man könnte sonst auch zu der Auflösung der Schwefelwasserstoffsäure eine Metalloxydauflösung, am besten Bleioxydauflösung, setzen, um sich durch die Fällung des Schwefelmetalles von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen; eben so kann man sie auch an der Bräunung eines mit Bleioxydauflösung getränkten Papiers erkennen. Wenn man Spuren von Schwefelwasserstoffgas in einer Gasart vermuthet, so hängt man das mit Bleioxydauflösung getränkte Papier in dieser Gas-

30*

Digitized by Google

art auf. — Die Schwefelmetalle lassen sich schon leicht durch das Löthrohr erkennen.

Durch die Gegenwart organischer Substanzen wird die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auf metallische Oxyde weniger verändert, als dies bei andern Reagentien der Fall ist. Daher bekommen jene beide Reagentien auch noch dadurch eine besondere Wichtigkeit, dafs sie selbst in vielen Fällen noch bestimmte Resultate geben, wenn andere trügen. — Es können indessen einige im Wasser aufgelöste organische Substanzen durch Schwefelwasserstoffgas Niederschläge geben, welche einige Aehnlichkeit mit einigen auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetallen haben.

6. Selenwasserstoffsäure, Se+H.

Die Selenwasserstoffsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein farbloses Gas. Sie hat einen sehr unangenehmen Geruch, welcher dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich ist, aber selbst in den kleinsten Mengen auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens die heftigsten Wirkungen äufsert. Das Gas wird durch feuchte organische Substanzen leicht zersetzt, und diese werden dabei durch ausgeschiedenes Selen nicht blofs auf der Oberfläche, sondern bis in's Innere roth gefärbt, vorzüglich wenn sie sehr porös sind. In Wasser scheint das Selenwasserstoffgas sich leichter aufzulösen, als das Schwefelwasserstoffgas. Die Auflösung ist farblos, doch wird sie an der Luft durch abgeschiedenes Selen röthlich gefärbt. Sie hat übrigens die gröfste Aehnlichkeit mit der wäfsrigen Auflösung des Schwefelwasserstoffs; sie röthet das Lackmuspapier und schmeckt hepatisch.

Der Selenwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle die Selenmetalle. Das Selenwasserstoffgas scheint die verschiedenen metallischen Oxyde aus ihren Auflö-

Digitized by Google

sungen auf dieselbe Weise zu fällen, wie das Schwefelwasserstoffgas, doch werden dadurch die Oxyde des Eisens, wie es scheint, schon aus neutraler Auflösung gefällt, wenn sie mit starken Säuren verbunden sind.

Die Selenmetalle haben in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten gegen Reagentien sehr viel Aehnlichkeit mit den entsprechenden Schwefelmetallen; dies gilt auch von den Selenmetallen, die in der Natur vorkommen. Von den Schwefelmetallen, so wie von andern Substanzen, unterscheiden sie sich besonders durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre; wenn sie in der äufsern Flamme des Löthrohrs erhitzt werden, so entwickeln sie einen sehr starken und widerlichen Geruch nach verfaultem Rettig. Dieser Geruch ist so charakteristisch, dafs dadurch die kleinsten Spuren von Selen entdeckt werden können. — Gegen ein Glas von Kieselsäure und Soda verhalten sie sich wie die Schwefelmetalle, nur kann die rothe oder braune Farbe, welche sie diesem Glase ertheilen, durch ein anhaltendes Blasen leichter zerstört werden. Behandelt man sie mit Soda auf Kohle in der innern Flamme, so hinterlassen sie nachher, wie die Schwefelmetalle, einen schwarzen oder braunen Fleck, wenn die Masse auf ein Silberblech gelegt und befeuchtet wird.

Werden die Selenmetalle in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre erhitzt, so ist es oft leicht, bei einer gewissen Neigung der Röhre einen Theil des Selens als solches mit rother Farbe zu sublimiren, während die übrigen Stoffe oxydirt werden. Sehr häufig bildet sich indessen dann auch selenichte Säure, die sich als ein krystallinisches Netzwerk in den kälteren Theil der Röhre absetzt. Befindet sich neben dem Selenmetall ein Schwefelmetall, so wird auf diese Weise das Selen oft allein sublimirt, während der Schwefel als schweflichte Säure entweicht. Schwefelarsenik wird manchmal ähnlich wie Selen sublimirt; bei der Behandlung mit Soda auf Kohle entwickelt dies aber einen Geruch nach Arsenik und nicht

nach Selen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 104.)

Schwefelselen bildet mit basischen Schwefelmetallen keine Schwefelsalze; aber basische Selenmetalle können sich mit Verbindungen von Selen mit solchen Metallen, deren Oxyde Säuren bilden, zu Selensalzen verbinden.

Die Selenmetalle werden durch den Geruch, den sie vor dem Löthrohr entwickeln, in den kleinsten Mengen leicht erkannt.

7. Tellurwasserstoffsäure, Te+H.

Die Tellurwasserstoffsäure ist im reinen Zustande gasförmig und riecht ähnlich wie Schwefelwasserstoffgas. Das Gas röthet das Lackmuspapier und wird vom Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farblos, aber in Berührung mit der Luft setzt sich Tellur mit brauner Farbe daraus ab.

Der Tellurwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle Tellurmetalle, die sich in ihren Eigenschaften den Schwefelmetallen ähnlich zu verhalten scheinen; dies gilt auch von denen, welche in der Natur vorkommen. Wenn man jedoch die Tellurmetalle mit Salpetersäure digerirt, so scheint das Tellur nicht später als das mit ihm verbundene Metall oxydirt und aufgelöst zu werden. Aus der Auflösung krystallisirt die Verbindung des Metalloxyds mit tellurichter Säure oft leicht heraus. — Röstet man die Tellurmetalle in einer Glasröhre durch die Flamme des Löthrohrs, so erhält man ein Sublimat von tellurichter Säure (S. 231.). Wenn sich hierbei ein Rettiggeruch zeigt, so enthielt das Tellurmetall Selen.

8. Cyanwasserstoffsäure, NC+H.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical; sie besteht aus Cyan (Kohlenstickstoff) und Wasserstoff. Obgleich sie eigent-

Digitized by Google

lich mehr zu den sogenannten organischen Substanzen gehört, und aus solchen nur dargestellt werden kann, so sollen doch hier, wegen ihrer grofsen Wichtigkeit, anhangsweise die von ihren Eigenschaften angeführt werden, durch welche sie sich und ihre Verbindungen leicht erkennen und von andern Substanzen unterscheiden läfst.

In ihrem reinen Zustande bildet die Cyanwasserstoffsäure eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die einen sehr starken eigenthümlichen Geruch hat. Der Geruch derselben wird gewöhnlich mit dem des aus bittern Mandeln destillirten Wassers verglichen, in welchem Cyanwasserstoffsäure enthalten ist; sie riecht aber lange nicht so angenehm, wie dieses, sondern vielmehr unangenehm, und bei der reinen wasserfreien Säure ist der Geruch reizend und im höchsten Grade schädlich. Die reine Cyanwasserstoffsäure wird bei einer starken Kälte fest; da sie schon bei einer niedrigen Temperatur sehr flüchtig ist, so bringt sie bei der Verdunstung eine solche Kälte hervor, dafs sie dadurch fest wird. Sie zersetzt sich selbst beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft; die Zersetzung derselben geschieht oft schnell, oft aber auch langsam. Die Säure färbt sich hierbei anfangs röthlich, zuletzt aber wird sie dunkelbraun, und es setzt sich dann eine kohlenartige Materie ab; zugleich bildet sich auch Ammoniak, welches sich mit der unzersetzten Säure verbindet. Die wasserfreie Säure wird selten bereitet, schon wegen ihrer starken giftigen Eigenschaften.

Die Cyanwasserstoffsäure löst sich leicht und in jedem Verhältnisse in Wasser auf; die Auflösung riecht wie die reine Säure, nur in eben dem Grade schwächer, in welchem sie mit Wasser verbunden ist. Auch im Alkohol ist die Säure leicht löslich. In ihrer Auflösung in Wasser, oder auch in Alkohol, bleibt die Säure lange Zeit unzersetzt; ist indessen die Auflösung concentrirt, so entsteht gewöhnlich eine leichte Bräunung nach mehreren Monaten.

Durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird die concentrirte wäſsrige Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Sie gesteht dadurch nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche, nach Pelouze, aus Chlorwasserstoff-Ammoniak und Ameisensäure besteht.

Auch Schwefelsäure zerlegt auf ähnliche Weise die Cyanwasserstoffsäure, nur langsamer und schwieriger, und verwandelt sie in schwefelsaures Ammoniak und Ameisensäure. Hat man aber einen Ueberschuſs von Schwefelsäure, und sie nicht im verdünnten Zustande angewandt, so wird durch diese die gebildete Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser verwandelt (S. 402.).

Die Cyanwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle die Cyanmetalle. — Wird eine alkalische Auflösung im Ueberschusse zu wäſsriger Cyanwasserstoffsäure gesetzt, so verschwindet der Geruch derselben, und es bildet sich ein alkalisches Cyanmetall. Bei dem destillirten Wasser der bittern Mandeln und der Kirschlorbeerblätter, welches ebenfalls Cyanwasserstoffsäure enthält, ist dies nicht der Fall, weil der Geruch dieser Wasser nicht von der Cyanwasserstoffsäure allein herrührt, sondern zugleich auch von dem in ihnen enthaltenen ätherischen Oele (Benzoylwasserstoff).

Zu einigen Metalloxyden hat die Cyanwasserstoffsäure, oder vielmehr zu einigen Metallen hat das Cyan eine starke Verwandtschaft; zu andern hingegen eine ziemlich geringe Verwandtschaft. Mehrere dieser Cyanmetalle werden sehr leicht in ihren Auflösungen zersetzt. Zu letztern gehören die Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden; obgleich sich diese durch's Glühen beim Ausschluſs der Luft nicht zerstören lassen, so werden sie doch in ihrer wäſsrigen Auflösung, welche immer alkalisch reagirt, durch den Zutritt der Luft und durch's Erhitzen beim Ausschlusse derselben leicht zersetzt. Bei letzterer Zersetzung verwandeln sich das Cyan und das Wasser gegenseitig in

Digitized by Google

Ammoniak und in ameisensaures Alkali. Enthalten die alkalischen Cyanmetalle überschüssiges Alkali, so werden sie auch durch's Glühen in Ammoniak und in ameisensaures Alkali verwandelt, welches letztere, bei Verstärkung des Feuers, sich vermittelst des Wassers im Alkali in kohlensaures Alkali und in Wasserstoffgas zersetzt.

Viele Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen werden oft sogar durch starke Säuren nicht zersetzt. Zu diesen gehören Silbercyanid, Quecksilbercyanid u. a., welche der Einwirkung der Salpetersäure und der Schwefelsäure widerstehen. Von Chlorwasserstoffsäure scheinen die meisten, aber nicht alle Cyanmetalle zerlegt werden zu können; sie werden von dieser, unter Entbindung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandelt; nur ist es nöthig, hierbei keinen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, weil dieser die Cyanwasserstoffsäure auf die oben angeführte Weise zersetzt.

Die Cyanwasserstoffsäure wird im freien Zustande in ihrer Auflösung im Wasser theils durch den Geruch, theils durch folgende Reagentien erkannt:

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in einer Auflösung von freier Cyanwasserstoffsäure sogleich einen weifsen Niederschlag hervor, welcher sich beim Schütteln leicht abscheidet; er ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, doch wird er durch freies Ammoniak aufgelöst. Der Geruch der Cyanwasserstoffsäure verschwindet durch den Zusatz der Silberoxydauflösung. Der Niederschlag des Cyansilbers ist beinahe in Wasser unauflöslich; fällt man salpetersaures Silberoxyd durch einen grofsen Ueberschufs von Cyanwasserstoffsäure, so dafs das Ganze noch stark danach riecht, so entsteht in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure nur eine Opalisirung und kein bedeutender Niederschlag von Chlorsilber. In überschüssig zugesetzter salpetersaurer Silberoxydauflösung ist hingegen

Digitized by Google

das Cyansilber nicht unlöslich; aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser scheint sich nichts vom Cyansilber darin aufzulösen. Das Cyansilber löst sich in einer Auflösung von Cyankalium vollständig auf; aus dieser Auflösung wird indessen durch verdünnte Salpetersäure das Cyansilber wieder gefällt, indem das Cyankalium durch die Säure zersetzt wird. — Setzt man zu dem destillirten Wasser der bittern Mandeln und der Kirschlorbeerblätter salpetersaure Silberoxydauflösung, so entsteht gewöhnlich nur eine Opalisirung, und nur ein kleiner Theil der im Wasser enthaltenen Cyanwasserstoffsäure wird als Cyansilber ausgeschieden. Dies geschieht erst, wenn man eine salpetersaure Silberoxydauflösung, die mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt worden ist, so dafs der entstandene Niederschlag dadurch aufgelöst worden ist, zu jenen destillirten Wassern hinzufügt. Man mufs darauf, nach dem Umschütteln, die Flüssigkeit durch Salpetersäure etwas sauer machen, wodurch alles Cyansilber ausgeschieden wird.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch freie Cyanwasserstoffsäure sogleich eine Reduction des Quecksilberoxyduls bewirkt; es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, während Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt. Das von den bittern Mandeln destillirte Wasser bewirkt diese Reduction des Quecksilberoxyduls ebenfalls.

Wird zu einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd Cyanwasserstoffsäure gesetzt, so entsteht ein grüngelber Niederschlag von Kupfercyanid, der aber nach und nach grüner wird, und dann aus Kupfercyanür-Cyanid besteht, indem Cyan entweicht. Durch Chlorwasserstoffsäure wird er zersetzt und aufgelöst. Durch verdünnte Schwefelsäure und auch Salpetersäure wird er in weifses Kupfercyanür verwandelt. — Auch in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entstehen durch Cyanwasserstoffsäure ähnliche Erscheinungen.

Digitized by Google

Eine Auflösung von **Eisenoxydul** oder von **Eisenoxyd** wird von freier Cyanwasserstoffsäure nicht verändert. Setzt man indessen zur Cyanwasserstoffsäure etwas Alkali, so bewirkt sie in jedem Falle einen Niederschlag in Eisenauflösungen. In einer Eisenoxydauflösung, welche frei von jeder Spur von Oxydul ist, entsteht dann dadurch eine rein rothbraune Fällung, die aus blofsem Eisenoxyd besteht und sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöst. In einer Eisenoxydulauflösung, welche zugleich auch Eisenoxyd enthält, entsteht dadurch gewöhnlich ein blaugrüner Niederschlag. Setzt man verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu diesem grünen Niederschlage, so löst sich das überschüssige Eisenoxydul und Eisenoxyd auf, und es bleibt ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ungelöst, der sich oft spät vollständig absetzt und manchmal einen Stich in's Grünliche hat.

Um durch die Erzeugung des Berlinerblaus die Cyanwasserstoffsäure zu entdecken, bedient man sich am besten einer Auflösung von gewöhnlichem schwefelsauren Eisenoxydul, welche dem Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen ist, wodurch sich in derselben eine hinreichende Menge Eisenoxyd gebildet hat. Es ist dies die gewöhnlichste und sicherste Methode, um mit Bestimmtheit die Cyanwasserstoffsäure zu finden. Auch die Auflösungen der alkalischen Cyanmetalle werden durch eine Eisenauflösung, welche Oxyd und Oxydul zugleich enthält, in Berlinerblau verwandelt; da jedoch diese Auflösungen gewöhnlich einen Ueberschufs von Alkali haben, so ist es auch in diesem Falle gut, nach dem Zusatz der Eisenauflösung etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Auflösungen anderer Cyanmetalle, wie z. B. von Quecksilbercyanid, werden durch Eisenauflösungen nicht gefällt. — Die Cyanwasserstoffsäure, welche in dem destillirten Wasser mehrerer Vegetabilien, wie z. B. von bittern Mandeln, von Kirschlorbeerblättern u. s. w., enthalten ist, kann auf die oben angeführte Weise ebenfalls Ber-

linerblau hervorbringen, doch verschwindet der charakteristische Geruch dieser Wasser aus oben angeführten Gründen (S. 472.) nicht mit der Entstehung des Niederschlages.

Auflösungen von Quecksilberoxydsalzen, von Bleioxydsalzen und von Baryterdesalzen, bewirken in einer Auflösung von Cyanwasserstoffsäure keine Fällung.

Durch's Glühen werden, wie schon oben angeführt worden, die Cyanmetalle der Alkalien und der alkalischen Erden, wenn sie nicht mit überschüssiger Base gemengt sind, nicht zersetzt. Die Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen zersetzen sich auf verschiedene Weise bei erhöhter Temperatur. Einige werden durch Erhitzen beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft in Kohlenmetalle verwandelt, während Stickstoffgas entweicht, und wenn die Hitze nicht zu stark war, so sind diese pyrophorisch, wie Cyanblei und Cyanzink. Andere Cyanmetalle entwickeln beim Erhitzen Cyangas und geben reines Metall, wie trocknes Cyansilber, Cyanquecksilber u. s. w.; die meisten hingegen geben Cyangas und Stickstoffgas, und hinterlassen ein Gemenge von regulinischem Metall und Kohlenmetall.

Das Cyan, das sich hierbei entwickelt, ist ein farbloses Gas, von einem eigenthümlichen stechenden Geruch, der von dem der Cyanwasserstoffsäure verschieden ist. Es kann durch Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden. Angezündet brennt es mit bläulicher Flamme, die einen Stich in's Rothe hat. Vom Wasser wird es aufgelöst, aber nicht in einem bedeutenden Grade; die Auflösung hat den Geruch des Gases. Vom Quecksilber wird es nicht absorbirt; Auflösungen von Alkalien hingegen absorbiren es, und bilden damit braune Flüssigkeiten.

Die Cyanmetalle bilden wie die Schwefel- und Fluorverbindungen Doppelverbindungen unter einander. Diese werden nicht gerade gebildet, wenn Verbindungen des

Digitized by Google

Cyans mit solchen Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, mit basischen Cyanmetallen behandelt werden, sondern vorzüglich verbinden sich Eisencyanür und Eisencyanid mit andern Cyanmetallen; aber auch die Verbindungen des Cyans mit Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer (vorzüglich als Kupfercyanür, weniger als Kupfercyanid), Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Iridium geben mit andern Cyanmetallen, vorzüglich mit alkalischen, Cyandoppelverbindungen, von welchen die meisten in sehr deutlichen Krystallen erhalten werden können. — Das Eisencyanür ist eine weiſse Masse, die an der Luft schnell Sauerstoff anzieht, und durch Bildung von Berlinerblau bald blau wird; das Eisencyanid ist im reinen Zustande gar nicht bekannt, aber die Doppelcyanverbindungen, welche beide mit andern Cyanmetallen bilden, sind die bekanntesten und wichtigsten von allen.

Von den Eisencyanürmetallen sind die im Wasser auflöslich, welche von den Cyanmetallen der Alkalien und der alkalischen Erden gebildet werden; die, welche von den Cyanmetallen der eigentlichen Erden und der eigentlichen Metalle gebildet werden, sind meistentheils unauflöslich darin, auch lösen sie sich gewöhnlich in freien Säuren nicht auf. Die Auflösung des Kaliumeisencyanürs, durch welche diese Doppelverbindungen in den Auflösungen der Erden und eigentlichen Metalloxyde hervorgebracht werden, ist daher ein nicht unwichtiges Reagens zur Entdeckung dieser Oxyde. Es ist deshalb im Vorhergehenden, wo von dem Verhalten der Reagentien gegen Basen die Rede gewesen ist, auch das Verhalten einer Auflösung von Kaliumeisencyanür gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde umständlich erwähnt worden. — Die Eisencyanürmetalle der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden sind im krystallisirten Zustande alle von hellgelber Farbe; sie werden durch Glühen beim Ausschlusse der Luft nur langsam zersetzt.

Digitized by Google

Das Eisencyanür verwandelt sich in Kohleneisen, während Stickstoffgas entweicht; das alkalische Cyanmetall hingegen zersetzt sich nicht. Die Eisencyanürmetalle der eigentlichen Metalle werden hingegen durch Erhitzung beim Ausschlufs der Luft auf die Weise zersetzt, dafs entweder das Cyanmetall sich in Cyan und Metall zerlegt, welches mit dem gebildeten Kohleneisen des Eisencyanürs zurückbleibt, während mit dem Cyangas auch Stickstoffgas entweicht; oder es bleibt eine Doppel-Kohlenmetallverbindung zurück, während Stickstoffgas allein entbunden wird.

In den Auflösungen der Eisencyanürmetalle der Alkalien und der alkalischen Erden wird die Gegenwart des Eisencyanürs durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisen nicht angezeigt. Man sollte glauben, dafs dasselbe sich in einer solchen Auflösung wie eine Eisenoxydulauflösung verhalten sollte, aber alle Reagentien, die von S. 83 bis 86 angeführt worden sind, bringen keine Veränderung in Auflösungen der Eisencyanürmetalle hervor, selbst nicht einmal Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Nur freie Säuren, besonders concentrirte, bringen in jenen Auflösungen, vorzüglich wenn sie damit erhitzt werden, Niederschläge hervor, die im Anfange weifs sind und aus Eisencyanür bestehen, bald aber durch Berührung mit der Luft blau werden und sich in Berlinerblau verwandeln. Es wird hierbei das mit dem Eisencyanür verbundene Cyanmetall zersetzt und Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Auch selbst verdünnte Säuren thun dies, nur nicht in dem Maafse und erst nach längerer Zeit, wie concentrirte Säuren; man sieht dann auch gewöhnlich bei grofser Verdünnung nicht die Entstehung des weifsen Niederschlages, sondern es setzt sich gewöhnlich mit der Zeit ein geringer blauer Niederschlag ab. Aus diesem Grunde ist die Auflösung des Kaliumeisencyanürs für Auflösungen von Metalloxyden, wenn diese sauer sind, eigentlich kein recht sehr empfehlenswerthes Reagens, da

Digitized by Google

die verschieden gefärbten Niederschläge in der Farbe mehr oder weniger durch das Blau modificirt werden, das sich aus der eben erwähnten Ursache mit einmengt. Salpetersäure erzeugt in jenen Auflösungen mit der Zeit keine blaue Färbung, sondern färbt sie langsam braun, indem sie das Cyan zersetzt.

Um mit Bestimmtheit die Gegenwart des Eisens in den Eisencyanürmetallen nachzuweisen, mufs man sie entweder lange beim Zutritt der Luft glühen, wodurch das Eisen zu Eisenoxyd oxydirt wird, das durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt werden kann, wenn es in einer Säure aufgelöst worden ist, oder man mufs diese Salze mit rauchender Salpetersäure in der Hitze behandeln, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzusetzen, wodurch man ebenfalls eine Auflösung von Eisenoxyd erhält, oder man übergiefst sie mit Schwefelsäure und erwärmt das Ganze so lange, bis der gröfste Theil der überschüssigen Schwefelsäure abgedampft ist. Man kann auch die Auflösung des Eisencyanürmetalles durch die Fällungen erkennen, welche es mit den verschiedenen Metalloxydauflösungen, besonders mit der von Eisenoxyd, giebt (S. 90.).

Von den Cyandoppelverbindungen, welche das Eisencyanid mit andern Cyanmetallen bildet, und welche von L. Gmelin zuerst dargestellt worden sind, sind auch nur die im Wasser löslich, die ein Cyanmetall von einem Alkali, oder von einer alkalischen Erde enthalten. Diese sind von rother Farbe. Die, welche eigentliche Metalle enthalten, sind fast alle unlöslich und charakteristisch verschieden gefärbt, weshalb auch, als im Vorhergehenden von dem Verhalten der Basen gegen Reagentien die Rede war, das Verhalten des Kaliumeisencyanids gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde ausführlich angegeben wurde. In den Auflösungen der Eisencyanidmetalle kann die Gegenwart des Eisens, von welchem man glauben könnte, dafs es sich in den-

Digitized by Google

selben wie Eisenoxyd verhalten sollte, eben so wenig durch die gewöhnlichen Reagentien gefunden werden, wie in den Eisencyanürauflösungen; damit dies möglich sei, müssen diese Verbindungen beim Zutritt der Luft stark geglüht, oder auf die oben erwähnte Art durch rauchende Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, oder durch Schwefelsäure behandelt werden. Durch Säuren werden die Auflösungen der Eisencyanidmetalle grün gefärbt, und es setzt sich mit der Zeit eine kleine Menge eines blauen Niederschlages ab, aus welchem Grunde das Kaliumeisencyanid in manchen Fällen nicht zu den empfehlenswerthen Reagentien gehört, besonders, wenn die damit zu prüfenden Auflösungen der Metalloxyde sauer sind. — Werden diese Verbindungen beim Ausschlusse der Luft erhitzt, so scheinen sie sich durch die erste Einwirkung der Hitze in entsprechende Eisencyanürsalze zu verwandeln, indem sie Cyangas und Stickstoffgas entwickeln, während etwas Kohleneisen zurückbleibt; durch eine stärkere Hitze werden diese dann so zersetzt, wie es oben angeführt worden ist.

Was die Doppelcyanüre betrifft, welche durch andere Cyanmetalle mit alkalischen Metallen gebildet werden, so wird auch in vielen von diesen, wenn sie auflöslich sind, die Gegenwart des Metalles nicht durch die gewöhnlichen Reagentien, namentlich nicht durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoff-Ammoniak, entdeckt. Nach Rammelsberg sind es vorzüglich nur die Doppelcyanüre des Silbers, des Quecksilbers und des Cadmiums, deren Metalle durch jene Reagentien leicht und vollkommen als Schwefelmetalle gefällt werden, während bei den Doppelcyanüren des Kupfers, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Mangans dies, wie bei denen des Eisens, entweder gar nicht, oder erst nach längerer Zeit und nicht vollständig geschieht.

Das Cyan in Verbindung mit Schwefel giebt mit Wasserstoff die Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche ei-

Digitized by Google

eine farblose, stark saure Flüssigkeit darstellt, die einen stechenden Geruch hat, welcher indessen gar keine Aehnlichkeit mit dem der Cyanwasserstoffsäure hat. Sie kocht ungefähr bei der Temperatur des kochenden Wassers. — Die Schwefelcyanwasserstoffsäure giebt mit den Oxyden der Metalle Schwefelcyanmetalle, von denen die, welche ein alkalisches Metall enthalten, auflöslich im Wasser sind. Die Auflösungen sind farblos; sie zeichnen sich dadurch besonders aus, daſs sie, mit einer Auflösung von Eisenoxyd versetzt, zwar keinen Niederschlag hervorbringen, aber damit eine so dunkel blutrothe Flüssigkeit, selbst bei den kleinsten Mengen von Eisenoxyd, erzeugen, daſs man mit Recht die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids für das empfindlichste Reagens für die kleinsten Spuren von Eisenoxyd halten kann. Die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids giebt dann noch mit Eisenoxydauflösung eine deutlich blutrothe Farbe, wenn selbst Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine deutliche Schwärzung darin hervorbringt. Die rothe Farbe der Flüssigkeit hat einige Aehnlichkeit mit der, welche durch Vermischung von Eisenoxydauflösungen mit Auflösungen von essigsauren und ameisensauren Salzen hervorgebracht wird (S. 400. und 402.), doch ist sie bei weitem intensiver als diese. Mit Eisenoxydulsalzen, wenn sie ganz rein von jeder Einmengung von Oxyd erhalten werden könnten, wird durch Kaliumschwefelcyanidauflösung keine rothe Farbe erzeugt, die sich indessen beim Zutritt der Luft bald bildet. Die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwindet daher, wenn man in dieselbe Eisenfeilspähne hineinbringt, und diese einige Zeit mit derselben in Berührung läſst. Ein kleiner Zusatz der meisten freien Säuren verändert die blutrothe Farbe der Flüssigkeit nicht. Ein gröſserer Zusatz von Säure macht die Farbe etwas heller. Durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure verschwindet sie ganz, aber erst nach einiger Zeit, erscheint auch durch einen Zusatz von Eisenoxydauflösung

nicht wieder. Oxal-, Jod-, Phosphor- und Arseniksäure zerstören die rothe Farbe ebenfalls; sie erscheint aber durch einen Zusatz von Eisenoxydauflösung wieder. Durch Zinnchlorürauflösung verschwindet die rothe Farbe schnell, so wie durch Schwefelwasserstoffwasser, aber in der Kälte nicht durch schweflichte Säure, wohl aber wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Ammoniak entfärbt die rothe Flüssigkeit sogleich, indem es aus derselben Eisenoxyd fällt. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird in derselben schwarzes Schwefeleisen gefällt.

Die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids giebt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wenn beide nicht zu verdünnt sind, einen schwarzen Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist. Wenn beide Auflösungen verdünnt sind, so entsteht nur eine grüne Färbung der Flüssigkeit. Setzt man zu dieser grünen Flüssigkeit ein wenig einer Auflösung von Zinnchlorür in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht sogleich ein weifser Niederschlag von Kupferschwefelcyanür; da dieser Niederschlag selbst in verdünnten Flüssigkeiten entsteht, so ist auch das Kaliumschwefelcyanid ein Reagens auf Kupferoxyd und Kupferoxydul, welches letztere natürlich auch ohne Zusatz von Zinnchlorür davon gefällt wird. Ebenfalls wird auch der schwarze Niederschlag durch Zinnchlorürauflösung sogleich in einen weifsen verwandelt. Dasselbe geschieht auch, wenn er lange steht.

Die Auflösung des Kaliumschwefelcyanids giebt mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der nicht nur in verdünnter Salpetersäure, sondern auch in Ammoniak unlöslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch eine Auflösung von Kaliumschwefelcyanid wie durch Cyanwasserstoffsäure reducirt.

Digitized by Google

III. Einfache Körper.

1. Sauerstoff, O.

Der Sauerstoff bildet ein farbloses und geruchloses Gas, das fast unlöslich im Wasser ist, und das Kalkwasser und die Lackmustinctur nicht verändert. Er ist schwerer als atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht ist 1,1026. Er unterscheidet sich von andern Gasarten besonders dadurch, dafs er das Verbrennen verbrennlicher Körper mit grofser Lebhaftigkeit unterhält. Steckt man daher in ein Glas mit Sauerstoffgas einen glimmenden Holzspahn hinein, so entzündet er sich augenblicklich und brennt mit weit hellerer Flamme als in der atmosphärischen Luft. Mehrere Gasarten, welche das Verbrennen nicht unterhalten, erhalten diese Eigenschaft, wenn sie mit Sauerstoffgas gemengt werden; deshalb können auch in der atmosphärischen Luft verbrennliche Körper verbrennen.

Wenn man Sauerstoffgas, oder Gasarten, welche Sauerstoffgas enthalten, wie atmosphärische Luft, mit Wasserstoffgas oder mit einigen Gasarten, die Wasserstoffgas als Bestandtheil enthalten, wie Schwefelwasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas u. s. w., mengt, und das Gemenge entzündet, so entsteht dadurch ein starker Knall und eine Raumverminderung der Gase. Da hierbei gerade ein Volum Sauerstoffgas sich mit zwei Volumen Wasserstoffgas zu Wasser verbindet, so kann man aus der Menge des verschwundenen Gases leicht die Menge Sauerstoff bestimmen, die im Gemenge enthalten war.

2. Wasserstoff, H.

Der Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses Gas, das jedoch gewöhnlich durch geringe Beimengungen einen unangenehmen Geruch erhält. Es kann angezündet werden, und brennt dann mit einer Flamme, die bei starkem

Tageslichte nicht recht sichtbar ist. Wenn das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt und dann angezündet wird, so verbrennt es mit einem Knall. Aus der hierbei entstehenden Raumverminderung kann die Menge Wasserstoff, die sich in dem Gemenge befand, leicht bestimmt werden, da sie zwei Drittel von dem verschwundenen Gase beträgt. Das Wasserstoffgas ist von allen bekannten Gasarten die leichteste. Sein specifisches Gewicht gegen das der atmosphärischen Luft ist 0,0688.

3. Stickstoff, N.

Der Stickstoff bildet ein farbloses und geruchloses Gas, das sich schwerer als andere Gasarten erkennen läfst. Es kann die Verbrennung nicht unterhalten, weshalb brennende Körper verlöschen, wenn sie in Stickstoffgas gebracht werden; es kann ferner nicht angezündet werden, durch welche Eigenschaft es sich vom Wasserstoffgas unterscheidet. Es verändert das Kalkwasser nicht, wenn es mit demselben geschüttelt wird. Das specifische Gewicht des Stickstoffgases gegen das der atmosphärischen Luft ist 0,976. Wenn das Stickstoffgas mit mehreren andern Gasarten gemengt ist, so kann die Gegenwart desselben oft auf keine andere Weise dargethan werden, als dadurch, dafs die anderen Gasarten quantitativ von demselben getrennt werden. Eine Methode, die man vorgeschlagen hat, um das Stickstoffgas zu erkennen, und die darin besteht, es mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas zu mengen, das Gemenge durch den elektrischen Funken zu entzünden, und den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriolauflösung auf Salpetersäure zu prüfen (S. 235.), bewährt sich nicht, wenigstens bei den Gasmengen, die man verpuffen kann. (II. Theil dieses Handbuches, S. 647.)

4. Schwefel, S.

Der Schwefel ist bei der gewöhnlichen Temperatur

Digitized by Google

fest, von muschligem Bruch, hat eine gelbe Farbe und ist durchscheinend, selten durchsichtig, wenn man ihn künstlich aus einigen Auflösungsmitteln hat krystallisiren lassen, oder wie er in der Natur vorkommt; der geschmolzene Schwefel ist zwar nach dem Erkalten durchsichtig, wird aber bald ganz undurchsichtig. Der Schwefel, welcher pulverförmig aus Auflösungen gefällt worden ist, die freies Schwefelwasserstoff enthalten, hat eine weifsliche Farbe; dies ist z. B. der Fall bei dem, der sich aus Schwefelwasserstoffwasser durch den Zutritt der Luft absetzt, und der vermittelst Säuren aus Auflösungen von alkalischen Schwefelmetallen niedergeschlagen worden ist. Der pulverförmige Schwefel hat hingegen die dem Schwefel eigenthümliche gelbe Farbe, wenn er aus Auflösungen gefällt worden, die kein freies Schwefelwasserstoff enthalten, wie z. B. der aus Auflösungen unterschweflichtsaurer Salze vermittelst Säuren abgeschiedene Schwefel. — Der Schwefel ist spröde und brennt an der Luft, wenn er angezündet wird, mit blauer Flamme, unter Verbreitung des Geruchs von schweflichter Säure, die sich allein bildet; selbst beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas erzeugt sich nur schweflichte Säure, nicht Schwefelsäure. Das specifische Gewicht des Schwefels gegen das des Wassers ist 1,98.

Der Schwefel schmilzt ungefähr bei einer etwas höheren Temperatur, als die des kochenden Wassers, und ist dann vollkommen flüssig; erhitzt man ihn stärker, so wird er dickflüssig, braunroth und zähe, aber wiederum dünnflüssig und klar, wenn man die Temperatur vermindert. Uebergiefst man den dickflüssigen Schwefel mit Wasser, so erhält man eine braune, zähe Masse, die erst nach längerer Zeit fest, spröde und gelb wird. Erhitzt man den dickflüssigen Schwefel noch stärker, und zwar so viel wie möglich beim Ausschlusse der Luft, so kocht er und verwandelt sich in ein pomeranzengelbes Gas, dessen Farbe den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure

ähnlich ist. An der Luft brennt dieses Gas, wenn es angezündet wird, eben so wie Schwefel, mit blauer Flamme und unter Verbreitung eines Geruchs nach schweflichter Säure. An diesem Geruch kann der Schwefel sehr leicht erkannt werden, wenn er auch so verunreinigt ist, dafs er durch seine äufsere Eigenschaften weniger leicht zu erkennen ist.

Wird Schwefel mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke längere Zeit digerirt oder gekocht, so löst er sich auf, indem er in Schwefelsäure verwandelt wird. Die vollständige Auflösung desselben geschieht aber aufserordentlich schwer, und erfordert, dafs die Salpetersäure oft erneuert wird; durch rauchende Salpetersäure wird der Schwefel weit schneller vollständig aufgelöst. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nicht angegriffen. Königswasser hingegen löst ihn leichter als Salpetersäure allein auf. Leitet man Chlorgas über gepulverten Schwefel, so verwandelt er sich in Chlorschwefel. Von einer Auflösung von reinem Kali wird er, vorzüglich beim Kochen, aufgelöst. Die Auflösung enthält dann Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst ihn unter denselben Erscheinungen auf, jedoch schwerer als das reine Kali. Ammoniak ist ohne Wirkung auf Schwefel. Wird der Schwefel mit einem feuerbeständigen salpetersauren Alkali geschmolzen, so bildet sich schwefelsaures Alkali.

5. Selen, Se.

Das Selen ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, spröde und von muschligem Bruch. Es hat Metallglanz; die Farbe desselben ist schwarz oder dunkelgrau; es ist undurchsichtig. Dünne Fäden des Selens haben eine rubinrothe Farbe und sind durchscheinend; das fein geriebene Pulver des Selens erscheint dunkelroth. Wenn man das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure, durch Zink, oder durch andere

Digitized by Google

Mittel als Pulver abgeschieden hat, so ist es zinnoberroth und voluminös; durch Kochen wird es schwarz und backt zusammen. — Das specifische Gewicht des Selens ist 4,32.

Erhitzt man das Selen, so wird es zuerst weich, dann zähe, und darauf schmilzt es. Wenn man es noch stärker und so viel wie möglich beim Ausschlusse der Luft erhitzt, so kocht es und verflüchtigt sich; das Gas hat eine gelbe Farbe, die weniger dunkel als die des Schwefelgases ist. Beim Zutritt der Luft wird es durch brennende Körper angezündet und brennt mit blauer Flamme. Beim Erhitzen des Selens verbreitet sich, selbst wenn die Menge desselben nur ganz gering ist, ein sehr charakteristischer Geruch nach verfaultem Rettig. An diesem Geruch kann das Selen leicht erkannt werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft nicht bis zum Rothglühen, so bildet es blofs einen rothen Rauch, der aus pulverförmigem Selen besteht; der Rettiggeruch entwickelt sich erst bei einer stärkeren Hitze.

Durch Salpetersäure und durch Königswasser wird das Selen, zwar etwas schwer, aber doch weit leichter als Schwefel, oxydirt und aufgelöst; in beiden Fällen bildet sich nur selenichte Säure und keine Spur von Selensäure. In Chlorwasserstoffsäure ist es nicht löslich. Leitet man Chlorgas über erhitztes Selen, so erhält man entweder flüssiges Selenchlorür, oder, bei gröfserer Menge von Chlorgas, festes Selenchlorid. In einer Auflösung von reinem Kali löst sich das Selen beim Erhitzen auf, jedoch schwerer als Schwefel. Kocht man eine Verbindung von Schwefel und Selen mit einer Auflösung von Kali, so wird zuerst der Schwefel aufgelöst; bei einer nicht hinreichenden Menge von Kali bleibt dann schwefelfreies Selen zurück. Wird Selen mit feuerbeständigem salpetersauren Alkali geschmolzen, so bildet sich selensaures Alkali.

Digitized by Google

6. Phosphor, P.

Der Phosphor ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, von weifser Farbe, durchscheinend, biegsam wie Wachs, und schwerer als Wasser; das specifische Gewicht desselben ist 1,77. Er schmilzt schon bei +35°, also schon wenn er mit warmem Wasser übergossen wird. Beim Ausschlufs der Luft kann er bei höherer Temperatur verflüchtigt und überdestillirt werden; das Gas des Phosphors ist farblos.

Beim Zutritt der Luft entzündet sich der Phosphor sehr leicht, und oft schon bei einer gelinden Reibung. Im Sommer, bei etwas hoher Temperatur, entzündet er sich manchmal an der Luft schon von selbst, besonders wenn er auf rauhen Körpern, wie grobem Löschpapier, liegt; und selbst im Winter kann er durch kleine, oft nicht vorhergesehene Umstände entzündet werden. Er brennt mit starker Flamme, und stöfst dabei einen starken weifsen Rauch aus. Er leuchtet im Finstern; das Leuchten im Dunkeln ist noch bedeutender, wenn der Phosphor in Salpetersäure so gelegt wird, dafs ein Theil desselben aus der Säure hervorragt. An der Luft stöfst er weifse Dämpfe aus.

Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor leichter als den Schwefel auf und oxydiren ihn zu Phosphorsäure. Digerirt oder kocht man eine grofse Menge Phosphor längere Zeit mit weniger Salpetersäure, als zur vollständigen Oxydation desselben nöthig ist, so erhält man neben der Phosphorsäure auch phosphorichte Säure. In Chlorwasserstoffsäure ist der Phosphor unlöslich. Leitet man Chlorgas über erhitzten Phosphor, so brennt er in demselben, und verwandelt sich entweder in festes Phosphorchlorid, oder in flüssiges Phosphorchlorür, je nachdem mehr oder weniger Chlor angewandt wird. In einer Auflösung von reinem Kali löst sich der Phosphor unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwas-

Digitized by Google

serstoffgas auf, und die Auflösung enthält dann phosphorsaures und unterphosphorichtsaures Kali; wenn indessen nach vollständiger Auflösung des Phosphors das Ganze noch längere Zeit bei einem Ueberschusse von Kali gekocht wird, so enthält die Auflösung nachher nur phosphorsaures Kali, indem die Säure des unterphosphorichtsauren Kali's durch das überschüssige Kali unter Wasserstoffgasentwickelung in Phosphorsäure verwandelt wird (S. 276.).

Die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen, die Phosphormetalle, sind noch wenig bekannt. Die Verbindung des Phosphors mit Kalium giebt bei der Behandlung mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorichtsaures Kali. Aehnlich dem Phosphorkalium verhalten sich Phosphorcalcium und Phosphorbaryum, wenn sie mit phosphorsaurer Kalkerde oder phosphorsaurer Baryterde gemengt sind; man erhält sie in diesem Zustande, wenn man die erhitzten Erden mit Phosphor behandelt. Werden diese Verbindungen mit Wasser gekocht, so entwickeln sie selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; in der Flüssigkeit ist dann unterphosphorichtsaure Kalkerde oder Baryterde aufgelöst, während sich phosphorsaure Kalkerde oder Baryterde als unlöslich ausscheidet. — Ganz anders aber verhalten sich die Verbindungen des Phosphors mit den eigentlichen Metallen; von diesen sind indessen erst wenige untersucht worden. Die Verbindung des Phosphors mit dem Eisen ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; sie löst sich nur in Salpetersäure und in Königswasser auf, der Phosphor wird dabei gleich ganz zu Phosphorsäure oxydirt. Eben so verhält sich Phosphorkupfer, Phosphornickel und Phosphorkobalt.

7. Chlor, Cl.

Das Chlor ist in seinem reinen Zustande gasförmig und hat eine gelblichgrüne Farbe; durch Druck kann es

zu einer dunkelgelben, ölartigen Flüssigkeit condensirt werden. — Das Chlorgas hat einen erstickenden Geruch, kann das Verbrennen mehrerer Körper unterhalten, und ist schwerer als atmosphärische Luft; das specifische Gewicht des Chlorgases ist 2,47. Mit einer geringen Menge Wasser bildet das Chlor eine krystallinische, hellgelbe Verbindung; in einer gröfseren Menge Wasser löst es sich auf, jedoch nicht in sehr grofser Menge. Die Auflösung hat den Geruch des Chlorgases, und bleicht, wie das Chlorgas, nicht nur Lackmuspapier, sondern alle Pflanzenfarben. Die Auflösung wird bald zersetzt; es bildet sich in ihr etwas Chlorwasserstoffsäure, und, wie es scheint, eine kleine Menge unterchlorichter Säure.

Das Quecksilber und die meisten andern Metalle absorbiren das Chlor und verwandeln sich in Chlormetalle. Von Auflösungen reiner feuerbeständiger Alkalien wird es ebenfalls absorbirt; es verwandelt diese, wenn sie nicht zu stark verdünnt sind, in Chlormetalle und in chlorsaure Alkalien. Dasselbe geschieht auch durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäuregas, so wie durch Auflösungen anderer starker Basen, doch bilden sich dann oft statt der chlorsauren Salze unterchlorichtsaure Salze, die mit Chlormetallen gemengt sind. Auch das Silberoxyd und einige Salze desselben werden, mit Hülfe des Wassers, vom Chlorgase in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd verwandelt; daher bringt reines Chlorgas, das ganz frei von jeder Spur von Chlorwasserstoffsäure ist, immer einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, wenn es durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet wird. — Vom Ammoniak wird das Chlorgas unter Entwickelung von Stickstoffgas absorbirt. Leitet man es durch Auflösungen neutraler Ammoniaksalze, so bildet es Chlorstickstoff, der eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei gelinder Erhitzung und bei Berührung mit mehreren brennbaren Körpern sehr heftig detonirt.

Digitized by Google

8. Brom, Br.

Das Brom bildet bei der gewöhnlichen Temperatur eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch hat, der dem des Chlorgases ähnlich ist. Es ist bedeutend schwerer als Wasser; sein specifisches Gewicht gegen Wasser ist 2,966. Es kocht bei einer Temperatur von ungefähr + 50° und verwandelt sich in ein rothbraunes Gas. Bei einer Temperatur von — 23° bis 24° erstarrt es zu einer krystallinischen, fast metallisch-glänzenden Masse von bleigrauer Farbe. Mit einer geringen Menge Wasser verbindet es sich zu einem krystallinischen Hydrat; durch mehr Wasser wird es aufgelöst, doch nicht in grofser Menge; die Auflösung hat eine hyacinthrothe Farbe. Das Brom bleicht, wie das Chlor, das Lackmuspapier und andere Pflanzenfarben; es verhält sich auch gegen Metalle, so wie gegen Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien, gegen Ammoniak und gegen andere starke Basen, fast so wie Chlor.

9. Jod, J.

Das Jod ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein fester krystallinischer Körper von schwarzer Farbe; es ist schwerer als Wasser, und der Geruch desselben hat Aehnlichkeit mit dem des Chlors, doch ist er weit schwächer. Es schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur, als die des kochenden Wassers, und wenn es noch stärker erhitzt wird, so verflüchtigt es sich; das Jodgas hat eine schöne, ausgezeichnete violettrothe Farbe. — Das Jod ist nur unbedeutend im Wasser löslich, es löst sich aber leichter darin auf, wenn das Wasser mehrere Salze, vorzüglich Jodmetalle, enthält. Das Jod zerstört die Pflanzenfarben lange nicht so stark wie Chlor und Brom; es verbindet sich sogar mit mehreren vegetabilischen Stoffen, wie z. B. mit Stärkemehl. Mit diesem bildet es eine

Digitized by Google

blaue Verbindung (S. 419.), durch welche die geringsten Mengen Jod entdeckt werden können, vorzüglich wenn das Jod in Alkohol aufgelöst ist, in welchem es leicht auflöslich ist. Das Jod färbt die Haut des menschlichen Körpers, wie Salpetersäure, gelb, doch verschwindet diese Färbung nach einiger Zeit von selbst.

Gegen Metalle, so wie gegen Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien, verhält sich das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Mit Ammoniak bildet es jodwasserstoffsaures Ammoniak und Jodstickstoff, der sich als unlösliches schwarzes Pulver absondert, welches sehr leicht bei einem Druck heftig detonirt.

10. Fluor, F.

Das Fluor ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden.

11. Kohle, C.

Die verschiedenen Arten der Kohle haben ein sehr verschiedenes äufseres Ansehn, und auch sehr verschiedene Eigenschaften. Die reinste Kohle ist der Diamant. Dieser ist krystallisirt und farblos, bisweilen jedoch auch gefärbt; er hat einen ausgezeichneten Glanz, und ist von der gröfsten Härte, so dafs er alle andere Körper ritzt. Die andern Arten von Kohle, die oft sehr geringe fremde Beimengungen enthalten, haben alle eine schwarze Farbe und sind theils pulverförmig, theils fest und porös, oft aber glasig und auch krystallisirt (Graphit). Alle Arten von Kohle sind unschmelzbar und nicht flüchtig. Beim Zutritt der Luft verbrennen die meisten Arten der Kohle zu kohlensaurem oder zu Kohlenoxyd-Gas, und verflüchtigen sich scheinbar auf diese Weise, indem sie gewöhnlich nur eine geringe Spur von Asche hinterlassen. Der Diamant und der Graphit erfordern indessen eine sehr hohe Temperatur, um verbrannt zu werden, und in der atmosphärischen Luft hört das Verbrennen derselben auf,

Digitized by Google

wenn das Erhitzen aufhört; in Sauerstoffgas brennen sie aber fort.

Die meisten Arten der Kohle werden durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt; es bildet sich Kohlensäure, und zugleich noch eine besondere Substanz, die man künstlichen Gerbstoff genannt hat, und die sich in der überschüssigen Säure auflöst, wodurch diese braun gefärbt wird. Der Diamant und der Graphit werden von Salpetersäure, und auch selbst von Königswasser nicht angegriffen. Durch Chlorgas werden die verschiedenen Arten von Kohle nicht verändert, selbst wenn sie in demselben erhitzt werden. Auch durch Kochen mit einer Auflösung von reinem Kali wird die Kohle nicht angegriffen; beim Schmelzen mit kohlensauren feuerbeständigen Alkalien verwandelt sich aber die Kohle in Kohlenoxydgas, das entweicht, während reines Kali zurückbleibt, oder ein Gemenge von Kali und Kohle, wenn diese im Ueberschufs angewandt worden ist. Wird die Kohle mit salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt, so verpufft sie (S. 236.).

Die Kohle verbindet sich mit dem Wasserstoff in sehr vielen Verhältnissen; von diesen Verbindungen sind zwei gasförmig, und diese bilden die beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas. Das Kohlenwasserstoffgas mit dem Minimum von Kohle brennt, wenn es angezündet wird, mit einer schwachen blauen Flamme, welche nicht stark leuchtet. Hat man es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt, so detonirt es, wenn es angezündet wird; um sich hierbei vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas zu verwandeln, erfordert dies Kohlenwasserstoffgas ein noch einmal so grofses Volum Sauerstoffgas. Von Chlorgas wird es im Dunkeln, selbst bei Gegenwart von Wasser, nicht zersetzt, und auch im Lichte erleidet es dadurch keine Veränderung, wenn beide Gasarten trocken sind; bei Gegenwart von Wasser wird es aber durch ein Uebermaafs von Chlorgas in Kohlen-

Digitized by Google

säure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Dies Kohlenwasserstoffgas kann nie sehr rein dargestellt werden; wie man es am besten von anderen mit ihm vorkommenden Gasarten trennen und es mit Sicherheit bestimmen kann, wird im zweiten Theile dieses Handbuches, S. 686. u. f., umständlich gezeigt. — Das Kohlenwasserstoffgas mit dem Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) brennt, wenn es angezündet wird, mit einer sehr stark leuchtenden Flamme, und das Gemenge desselben mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft verpufft mit einer gewaltsamen Explosion, wenn man es anzündet. Dies Kohlenwasserstoffgas bedarf ein dreifaches Volum Sauerstoffgas, um in Kohlensäuregas und in Wasser verwandelt zu werden. Mit Chlorgas verbindet es sich im Dunkeln und im Lichte zu einem ölartigen Körper, wodurch es sich hauptsächlich von dem Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle unterscheidet. — Die andern Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff sind theils fest, theils flüssig; die meisten von ihnen werden zu den sogenannten organischen Substanzen gerechnet.

12. Bor, B.

Das Bor ist ein dunkelbräunliches Pulver, das einen Stich in's Grünliche hat. Erhitzt man es beim Ausschlusse der Luft bis zum Weifsglühen, so schrumpft es zusammen, verflüchtigt sich aber nicht. Beim Zutritte der Luft erhitzt, verbrennt es lebhaft und verwandelt sich in Borsäure, welche das noch unverbrannte Bor umgiebt und es gegen die fernere Einwirkung der Luft schützt. Durch Salpetersäure oder Königswasser wird es beim Erhitzen sehr leicht zu Borsäure oxydirt. Vom Chlor wird es in gasförmiges Chlorbor verändert. Wenn es mit reinem Kali geschmolzen wird, oxydirt es sich auf Kosten des Wassers in dem Kali, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, zu Borsäure; beim Schmelzen mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien oxydirt es sich auf Kosten

der Kohlensäure, und es wird Kohle abgeschieden; wenn es mit salpetersaurem Kali gemengt ist, so verpufft es beim Erhitzen mit Heftigkeit.

13. Kiesel, Si.

Das Kiesel ist ein dunkelbraunes Pulver, welches im Aeufsern Aehnlichkeit mit dem Bor hat. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein Theil davon mit Lebhaftigkeit zu Kieselsäure, und diese schützt das unverbrannte Kiesel gegen die fernere Einwirkung der Luft; die Farbe desselben wird hierbei nur etwas heller. Der unverbrannte Theil des Kiesels ist durch's Erhitzen so verändert worden, dafs er sich selbst bei hoher Temperatur in der Luft oder in Sauerstoffgas nicht mehr oxydirt. Er wird dann nur von einer Mischung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure leicht aufgelöst. Wird Kiesel mit feuerbeständigem kohlensauren Alkali gemengt und erhitzt, so oxydirt es sich leicht bei einer Temperatur, die noch unter der Glühhitze ist; es bildet sich kieselsaures Alkali, während sich Kohlenoxydgas entwickelt und Kohle ausgeschieden wird. Salpetersaures Kali wirkt nicht wie kohlensaures Alkali; wird das Kiesel hiermit gemengt, so ist zur Oxydation desselben eine Weifsglühhitze nöthig. Leitet man Chlorgas über Kiesel und erhitzt es, so bildet sich flüchtiges Chlorkiesel.

14. Tantal, Ta.

Das Tantal ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Tantalsäure verbrennt. Von Salpetersäure und Königswasser, so wie von einer Auflösung von reinem Kali, wird es nicht angegriffen. Es ist nur in Fluorwasserstoffsäure auflöslich, und von dieser wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Beim Schmelzen mit reinen oder kohlensauren feuerbeständigen Alkalien oxydirt es sich. Wie es sich bei hoher Tem-

peratur gegen Wasserdämpfe verhält, ist nicht untersucht.

15. Tellur, Te.

Das Tellur hat metallischen Glanz, die Farbe desselben ist der des Silbers ähnlich; es ist stark blättrig, spröde, leicht schmelzbar, und leitet wie die übrigen Metalle die Electricität, doch weit schwächer als diese. Durch starke Hitze kann es beim Ausschlusse der Luft verflüchtigt werden; beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich leicht zu tellurichter Säure, die sich als weifser Rauch verflüchtigt. Oxydirt man Tellur auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs, so wird diese blau gefärbt. Das specifische Gewicht des Tellurs ist 6,115. — In Salpetersäure und in Königswasser löst sich das Tellur leicht auf: die Auflösung enthält tellurichte Säure, welche sich bald als wasserfreie Säure aus der salpetersauren Auflösung absetzt, wenn sie nicht durch Wasser verdünnt wird, in welchem Falle sich wasserhaltige tellurichte Säure bildet (S. 228.). In Chlorwasserstoffsäure und in einer Auflösung von Kali ist das Tellur unauflöslich. In der Kälte greift Chlorgas das metallische Tellur nicht an; beim gelinden Erhitzen bildet sich indessen bei überschüssigem Chlor weifses Tellurchlorid ($Te\,Cl^2$), bei überschüssigem Tellur schwarzes Tellurchlorür ($Te\,Cl$). Selbst bei einer sehr starken Hitze werden Wasserdämpfe nicht durch metallisches Tellur zersetzt.

16. Arsenik, As.

Das künstlich dargestellte Arsenik bildet metallischglänzende Rinden, und bisweilen krystallinische Massen von stahlgrauer Farbe. Die Krystalle sind nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbar, und auf dem frischen Bruche sehr stark metallisch - glänzend. In trockner atmosphärischer Luft erhält sich das metallische Arsenik mit seinem Glanze; in feuchter Luft hingegen läuft es an,

an, absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in graues Suboxyd; deshalb ist das metallische Arsenik gewöhnlich schwarz und hat keinen metallischen Glanz. Wird Arsenik, unter Einwirkung von Luft, mit flüssigem Wasser in Berührung gebracht, so verwandelt es sich nach und nach in arsenichte Säure. Es ist spröde und läſst sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich gänzlich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe haben den bekannten charakteristischen knoblauchartigen Geruch, durch welchen die geringsten Spuren von Arsenik sicher und leicht entdeckt werden können. Wenn es beim Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt wird, verflüchtigt es sich mit einem weiſsen Rauche, der aus arsenichter Säure besteht; bei stärkerer Hitze, oder beim Erhitzen in Sauerstoffgas, brennt es mit einer blassen bläulichen Flamme. Das specifische Gewicht des Arseniks ist 5,70.

In Salpetersäure löst es sich beim Erhitzen auf; die Auflösung enthält fast nur arsenichte Säure. Wird das Arsenik in Königswasser aufgelöst, so enthält die Auflösung Arseniksäure. In Chlorwasserstoffsäure ist das Arsenik nicht löslich; einige Arsenikmetalle, wie Arsenikzinn, Arsenikzink, lösen sich aber in Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas, auf. Selbst bei einer sehr starken Hitze werden Wasserdämpfe durch metallisches Arsenik nicht zersetzt.

17. Chrom, Cr.

Das Chrom hat im metallischen Zustande eine weiſsgraue Farbe, ist spröde, sehr schwer schmelzbar, und ist im reinen Zustande nicht magnetisch. Es wird an der Luft nicht verändert, selbst wenn es beim Zutritt derselben erhitzt wird. Oft erhält man es als schwarzes Pulver, welches beim Glühen an der Luft sich entzündet und ein braunes Oxyd bildet. Von Salpetersäure, und selbst von Königswasser, wird es fast gar nicht, oder doch nur sehr wenig angegriffen; von Fluorwasserstoff-

säure wird es aber, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst, besonders wenn es damit erhitzt wird. Die Auflösung enthält Chromoxyd. Auch von verdünnter Schwefelsäure wird es, nach Regnault, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Chrom das Wasser und verwandelt sich, unter Wasserstoffgasentwickelung, in Chromoxyd.

18. Molybdän, Mo.

Das Molybdän hat im geschmolzenen Zustande eine silberweifse Farbe, und läfst sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es springt; es ist jedoch bisher wegen seiner sehr schweren Schmelzbarkeit nur selten im geschmolzenen Zustande erhalten worden. Häufiger und leichter bekommt man das Molybdän als graues metallisches Pulver, das beim Drücken Politur annimmt. Es wird durch den Zutritt der Luft nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Oxyd, und bei länger anhaltender Hitze wird es in blaues Oxyd (S. 308.), und endlich in Molybdänsäure verwandelt. Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure, und selbst Fluorwasserstoffsäure lösen das Molybdän nicht auf; von concentrirter Schwefelsäure wird es, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in eine braune Masse verwandelt. Salpetersäure und Königswasser lösen das Molybdän leicht auf und verwandeln es in Molybdänsäure, wenn eine hinreichende Menge Säure angewandt worden ist; wird weniger Salpetersäure angewandt, so erhält man nur salpetersaures Molybdänoxyd. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das metallische Molybdän die Wasserdämpfe und verwandelt sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, zuerst in blaues Oxyd, und endlich in Molybdänsäure, die sich in dem Maafse, dafs sie sich bildet, verflüchtigt.

19. Wolfram, W.

Das Wolfram ist im zusammengeflossenen Zustande stahlgrau, ziemlich glänzend, sehr hart, spröde und sehr schwer; wegen der Strengflüssigkeit dieses Metalles ist es aber bisher nur selten gelungen, es im geschmolzenen Zustande zu erhalten. Leichter erhält man es als eisengraues Pulver, welches durch den Strich einen metallischen Glanz annimmt. Durch die Luft wird es nicht verändert, aber beim Glühen an derselben oxydirt es sich zu Wolframsäure, besonders im pulverförmigen Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt. Wie sich das Metall zu Säuren verhält, ist nicht untersucht worden. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Wolfram das Wasser, und verwandelt sich, unter Wasserstoffgasentwickelung, in Wolframsäure.

20. Vanadin, V.

Das Vanadin hat in seinem metallischen Zustande viel Aehnlichkeit mit dem Molybdän. Es ist nicht völlig silberweifs, und von starkem, wenn auch nicht gleichförmigem Glanze. Es ist völlig ungeschmeidig. In der Luft und im Wasser oxydirt es sich nicht, aber beim Aufbewahren wird es allmählig weniger glänzend und erhält einen Stich in's Rothe. Von kochender Schwefelsäure, Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und von Königswasser; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von einer kochendheifsen Auflösung von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst. Es zersetzt nicht, wie Kiesel und Zirconium, kohlensaures Alkali in der Glühhitze. Weder aus sauren, noch aus alkalischen Auflösungen läfst sich das Vanadin vermittelst Zinks auf nassem Wege reduciren. Wie es sich bei erhöhter Temperatur gegen Wasserdämpfe verhält, ist nicht untersucht.

21. Antimon, Sb.

Das Antimon hat eine zinnweifse Farbe, welche einen Stich in's Bläuliche hat, starken Glanz und eine starkblättrige Struktur. Es ist spröde und läfst sich leicht pulvern; es schmilzt leicht und ist beim Ausschlusse der Luft wenig, oder nur erst in der Weifsglühhitze flüchtig. An der Luft verändert es sich nicht. Wenn das Antimon beim Zutritte der Luft erhitzt wird, bleibt es längere Zeit, wenn die äufsere Erhitzung aufhört, rothglühend, und stöfst einen dicken, weifsen Rauch von Antimonoxyd aus, der sich auf demselben, oft als glänzende Krystalle, absetzt. Erhitzt man ein Stückchen Antimon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs, so umgiebt sich die Kugel des Antimons, nachdem sie zu dampfen aufgehört hat, mit einem Netzwerke von krystallisirtem Antimonoxyd. Das Antimon kann beim Zutritte der Luft als Antimonoxyd vollständig verflüchtigt werden. — Das specifische Gewicht des Antimons ist 6,71.

Durch Salpetersäure wird das Antimon leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, da alle Oxydationsstufen des Antimons in Salpetersäure nicht löslich sind. Behandelt man das Antimon mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, so verwandelt es sich gröfstentheils fast nur in Antimonoxyd. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Antimon selbst beim Erhitzen fast gar nicht angegriffen, obgleich das Schwefelantimon davon aufgelöst wird. Das beste Auflösungsmittel des Antimons ist Königswasser; von diesem wird es beim Erwärmen vollständig aufgelöst, und die Auflösung enthält entweder Antimonoxyd, oder bei längerer Digestion zum Theil auch antimonichte Säure. Enthält das Antimon viel Blei, so krystallisiren aus der Auflösung desselben in Königswasser nach dem Erkalten Flitter von Chlorblei. Uebersättigt man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Ammoniak, so mufs die dadurch entstehende Fällung sich in einem Ueber-

schusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig auflösen; bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst zurück, so enthielt das Antimon Eisen, Blei oder andere fremde Metalle. Wenn man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Wasser verdünnt, so wird sie milchicht; dies geschieht nicht, wenn man vorher Weinsteinsäure hinzusetzt. Leitet man Chlorgas über Antimon, und erhitzt dies, jedoch nicht stark, so erhält man flüssiges Antimonsuperchlorid. Das metallische Antimon zersetzt das Wasser, aber erst bei einer sehr hohen Temperatur. Es wird dabei, unter Wasserstoffgasentwickelung, in Antimonoxyd verwandelt.

22. Titan, Ti.

Das Titan hat in seinem zusammenhängenden Zustande eine charakteristische kupferrothe Farbe und metallischen Glanz; man erhält es auch als schwarzes, oder vielmehr dunkel indigblaues Pulver, das nicht metallisch aussieht, aber doch durch den Strich metallisch-glänzend und kupferroth wird. So wie es in den Eisenschlacken gefunden wird, ist das Titan in kleinen Würfeln krystallisirt. Die Krystalle sind sehr hart, spröde, fast unschmelzbar und feuerbeständig; beim Glühen an der Luft oxydiren sie sich nur auf der äufsersten Oberfläche. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und von Königswasser werden sie nicht angegriffen; wenn sie aber mit salpetersaurem Kali bei einer starken Hitze geschmolzen werden, so oxydiren sie sich, vorzüglich wenn noch etwas Borax und kohlensaures Natron hinzugesetzt worden ist. — Das auf andere Weise als schwarzes Pulver oder als dünne kupferrothe Blättchen erhaltene Titan wird leicht durch Glühen an der Luft, so wie auch von Salpetersäure und von Königswasser oxydirt und in Titansäure verwandelt. — Schon bei Rothglühhitze zersetzt das metallische Titan die Wasserdämpfe, und verwandelt sich, unter Wasserstoffgasentwickelung, in Titansäure.

23. Zinn, Sn.

Das Zinn hat eine weifse, silberähnliche Farbe, ist weich und geschmeidig. Es läfst sich in dünne Platten bringen, knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute, und riecht beim Reiben, vorzüglich beim Reiben mit schwitzenden Fingern, etwas widerlich. Es schmilzt beinahe so leicht wie Blei. Beim Ausschlusse der Luft ist es nicht flüchtig, oder doch wenigstens erst bei einer aufserordentlich starken Hitze. Durch die Luft wird es bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weifsgrauem Zinnoxyd. Wird das Zinn sehr wenig erhitzt, so erhält die Farbe desselben oft einen Stich in's Gelbe. — Das specifische Gewicht des Zinns ist 7,285.

Von Salpetersäure wird das Zinn beim Erhitzen leicht oxydirt; das dadurch gebildete Zinnoxyd wird aber von der Salpetersäure nicht aufgelöst. Verdünnte Salpetersäure kann indessen in der Kälte, und bei Vermeidung jeder Erhitzung, fein zertheiltes Zinn vollständig auflösen; es bildet sich dann nur Zinnoxydul. Königswasser greift das Zinn leicht an, besonders stark das fein zertheilte Zinn. Um indessen eine Auflösung zu erhalten, mufs man Erhitzung vermeiden, und das Zinn nach und nach in's Königswasser bringen. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, besonders in der Wärme und bei Anwendung von nicht zu verdünnter Säure, auf, doch wird das Zinn nicht sehr schnell davon aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnchlorür. Concentrirte Schwefelsäure löst das Zinn, unter Entwickelung von schweflichter Säure, auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zinn in der Wärme, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnoxydul. Leitet man Chlorgas über erhitztes Zinn, so erhält man flüssiges Zinnchlorid. Durch eine Auflösung von reinem Kali wird das Zinn durch Dige-

stion aufgelöst. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Zinn, unter Wasserstoffgasentwickelung, das Wasser und verwandelt sich in Zinnoxyd.

24. Gold, Au.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, welche durch langes Liegen an der Luft nicht verändert wird. Beim durchscheinenden Lichte haben sehr dünne Goldblättchen eine grüne Farbe. Wenn das Gold als feines Pulver gefällt ist, sieht es braun aus, doch erhält es dann durch Drücken metallischen Glanz und die bekannte gelbe Farbe. Das Gold ist eins der schwersten Metalle; das specifische Gewicht desselben ist 19,2 bis 19,4. Es ist weich und sehr geschmeidig; durch Hämmern kann es härter gemacht werden, doch erlangt es durch Glühen seine Weiche wieder, wie dies bei vielen Metallen der Fall ist. Das Gold schmilzt erst bei ziemlich hoher Temperatur, und zwar schwerer als Silber und selbst als Kupfer; bei den stärksten Wärmegraden, die man hervorbringen kann, wird es nicht verflüchtigt, und beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich nicht.

In Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist das Gold auch bei sehr feiner Zertheilung unlöslich. Das einzige Auflösungsmittel des Goldes ist Königswasser, welches dasselbe bei feiner Zertheilung schon in der Kälte, im geschmolzenen Zustande bei Erwärmung auflöst. Die Auflösung enthält Goldchlorid; sie färbt die Haut des menschlichen Körpers purpurfarben. Bei erhöhter Temperatur kann das Gold das Wasser nicht zersetzen.

25. Platin, Pt.

Das Platin hat eine lichtstahlgraue Farbe; als feines Pulver ist es grau und ohne metallischen Glanz, den es aber sogleich erhält, wenn man das schwammige Platin nur mit einem harten Körper drückt. Das Platin hat von

allen Metallen das gröfste specifische Gewicht; dasselbe ist zwischen 21,4 bis 21,7. Es ist härter als Kupfer, und dehnbar, doch weniger als Gold und Silber. Durch die gewöhnliche Hitze unserer Oefen läfst sich das Platin nicht schmelzen; wenn man indessen die Spitze eines Platindrahtes durch eine Spirituslampe erhitzt, durch welche ein Strom von Sauerstoffgas geführt wird, so kann diese dadurch zum Schmelzen gebracht werden. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Platin nicht.

In einfachen Säuren, wie in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. w., ist das Platin, selbst im fein zertheilten Zustande, ganz unlöslich. Es wird nur vom Königswasser aufgelöst, doch selbst von diesem vorzüglich nur in der Hitze, und schwerer als Gold; die Auflösung enthält Platinchlorid. In Verbindung mit einigen Metallen, wie z. B. mit Silber, kann durch blofse Salpetersäure etwas Platin aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit reinen Alkalien oder mit salpetersaurem Kali wird das Platin angegriffen und unvollständig oxydirt. Bei keiner Temperatur kann das Platin das Wasser zersetzen.

26. Osmium, Os.

Das Osmium hat im compacten Zustande metallischen Glanz. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, und dann ist es schwarz, ohne metallischen Glanz, den es jedoch durch Drücken mit einem harten Körper erhält. Es hat ein geringeres specifisches Gewicht als Silber; dasselbe ist ungefähr 10. Durch Erhitzen erleidet es beim Ausschlusse der Luft keine Veränderung, aber beim Zutritte der Luft wird es dadurch sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen unangenehmen Geruch dieser Säure. Im fein zertheilten Zustande läfst es sich beim Zutritte der Luft entzünden, und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält. Im compacteren Zustande geschicht dies, nach

Berzelius, nicht; es hört dann auf sich ferner zu oxydiren, so wie es aus dem Feuer genommen wird. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft oxydirt sich das Osmium nicht; selbst bei einer Temperatur von 100° entwickelt es noch nicht den charakteristischen Geruch der Osmiumsäure.

Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Osmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen werden beide gemeinschaftlich verflüchtigt. Vom Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wahrscheinlich nur vermöge der gröfsern Concentration der Säure, da durch die Auflösung nur Osmiumsäure und kein Osmiumchlorid gebildet wird. Am leichtesten löst rauchende Salpetersäure das Osmium auf, besonders in der Wärme. Wenn es indessen beim Ausschlusse der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist, so löst es sich nicht mehr in Säuren auf. Um es dann darin wieder auflöslich zu machen, mufs es mit salpetersaurem Kali zusammengeschmolzen werden, und zwar in einer Porcellanretorte, die mit einer Vorlage versehen ist, aus welcher ein Ableitungsrohr in verdünntes Ammoniak führt. Die Retorte mufs nach und nach bis zum Weifsglühen erhitzt werden. Ein Theil der sich bildenden Osmiumsäure verflüchtigt sich dann, und wird von dem Ammoniak aufgelöst; ein anderer Theil derselben verbindet sich mit dem Kali und bleibt in der Retorte zurück. Wenn man den Rückstand nun in Wasser auflöst und die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Salpetersäure versetzt, so kann man die Osmiumsäure durch Destillation gewinnen. — Wenn Chlorgas über Osmium geleitet wird, so verändert sich dies bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; erhitzt man aber das Metall, so wird es theils in grünes Osmiumchlorür, theils in rothes Osmiumchlorid verwandelt. Beide Chlorverbindungen sind flüchtig, doch ist das Chlorid flüchtiger als das Chlorür. — Leitet man über Osmium bei erhöhter Temperatur Was-

serdämpfe, so werden diese, nach Regnault, im Anfange etwas zersetzt; die Zersetzung hört indessen bald auf, und es ist ungewiſs, ob diese theilweise Zersetzung nicht von Unreinigkeiten im Osmium herrührt.

27. Iridium, Ir.

Im metallischen Zustande hat das Iridium völlig das Ansehen des Platins; es ist indessen spröde, läſst sich leicht zerstoſsen und zu Pulver reiben. Das Iridium ist sehr schwer, doch ist es leichter als Gold; sein specifisches Gewicht ist ungefähr 18,68. Es läſst sich durch die stärkste Hitze nicht schmelzen, und wird nicht einmal an den Ecken abgerundet bei einer Hitze, durch welche Platin geschmolzen werden kann. Im fein zertheilten Zustande oxydirt es sich beim Erhitzen an der Luft und verwandelt sich in Iridiumoxyd. In einem mehr compacten Zustande oxydirt es sich weniger leicht. Das Oxyd behält den Sauerstoff in der Glühhitze; bei einer noch höheren Temperatur wird es aber ohne Zusatz reducirt. — Bringt man ein Stück metallischen Iridiums in die Flamme einer Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer Vegetation von Kohle, ähnlich der auf einem ungeputzten Talglichte.

Das Iridium ist unlöslich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure, und selbst im Königswasser. Wenn das Iridium mit einer groſsen Menge Platin verbunden ist, so löst Königswasser eine geringe Menge Iridium auf. Durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird das Iridium zu Sesquioxydul oxydirt, aber nicht aufgelöst. Dasselbe geschieht, wenn es beim Zutritte der Luft mit reinem oder kohlensaurem Alkali stark geglüht wird. Durch Glühen mit salpetersaurem Kali wird das Iridium ebenfalls zu Sesquioxydul oxydirt, doch ist dann der Zutritt der Luft unnöthig. — Vom Chlorgas wird das Iridium in Chlorid verwandelt, wenn es im fein gepulverten Zustande sorgfältig mit Chlorka-

lium oder Chlornatrium gemengt ist, und bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird.

Das Iridium bildet mit dem Osmium eine natürliche Legirung, in welcher beide Metalle so innig verbunden sind, daſs sich das Osmium darin weder durch Salpetersäure, noch durch Königswasser auflösen läſst; selbst durch Erhitzung in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas wird das Osmium in dieser Legirung nicht oxydirt, und kann daher durch den Geruch nicht wahrgenommen werden. Auch durch Erhitzen in Chlorgas wird das Osmium in dieser Verbindung nicht angegriffen. Nur durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali wird diese Legirung zersetzt, indem sich dann beide Metalle oxydiren. Nach der Zersetzung können darauf beide Metalle auf die Weise von einander getrennt werden, wie es im zweiten Theile dieses Werkes, S. 197., gezeigt wird. — Um zu sehen, ob das erhaltene Iridium ganz frei von Osmium sei, ist zwar der Geruch der Osmiumsäure, der entsteht, wenn das Iridium beim Zutritte der Luft geglüht wird, ein sehr empfindliches Reagens; man hat indessen, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 544.), ein noch empfindlicheres und bequemeres, nämlich die Wirkung der gasförmigen Osmiumsäure auf die Weingeistflamme. Legt man auch nur ein ganz kleines Stückchen reines Osmium auf ein Platinblech nahe an den Rand, und bringt diesen in die Weingeistflamme, so daſs das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf einmal leuchtend, gleich als wenn reines ölbildendes Gas verbrennt. Erhitzt man auf dieselbe Weise Iridium, das Spuren von Osmium enthält, so sieht man deutlich, wie die Flamme auf einen Augenblick leuchtend wird, obgleich nicht so auffallend, wie beim reinen Osmium; es hört das Leuchten auch bald auf, nicht, weil alles Osmium schon fortgegangen ist, sondern weil beide Metalle

sich zu einer feuerfesten Verbindung oxydiren, welche keiner höheren Oxydirung fähig ist. Schiebt man nun das Platinblech so weit in die Flamme, dafs die Verbindung in den innern, nicht mehr brennenden Theil derselben gelangt, so wird dieselbe reducirt; das Metall entzündet sich dann wieder am Rande der äufsern Flamme, glüht einen Augenblick und macht die Flamme leuchtend. Darauf kann man es wieder zum Weifsglühen erhitzen, ohne dafs ein Osmiumgeruch entsteht, und ohne dafs es sonst verändert wird. Nach einer neuen Reduction stellt sich dieselbe Erscheinung wieder ein, und sie ist noch ganz deutlich, wenn man beim Erhitzen des reducirten Metalles die Bildung der Osmiumsäure durch den Geruch nicht mehr mit Deutlichkeit wahrnehmen kann.

Wie sich das metallische Iridium bei erhöhter Temperatur gegen Wasser verhält, ist nicht untersucht.

28. Palladium, Pd.

Im compacten Zustande ähnelt das Palladium dem Platin, doch ist sein specifisches Gewicht weit geringer; dasselbe ist 11,3 bis 11,8. Es ist dehnbar und fast so schwer schmelzbar, wie das Platin. Erhitzt man das Palladium beim Zutritte der Luft bis zum anfangenden Glühen, so läuft es blau an; diese Veränderung erstreckt sich aber nur auf die Oberfläche, und das Metall nimmt dadurch nicht wahrnehmbar an Gewicht zu. Wird es noch stärker erhitzt und nachher schnell abgekühlt, so erhält es seinen metallischen Glanz wieder. Wenn ein Stück metallischen Palladiums in die innere Flamme einer Weingeistlampe gebracht wird, so überzieht es sich mit einer ziemlich dicken Lage von einem schwarzen, kohlenartigen Pulver, welches aus Kohlenpalladium besteht. Am auffallendsten zeigt sich diese Erscheinung, wenn fein zertheiltes Palladium in die innere Weingeistflamme gehalten wird; zieht man es darauf schnell heraus, so fängt es an der Luft an stark zu glühen, was oft zwei bis drei

Minuten lang dauert, so lange nämlich, bis die Kohle verbrannt ist, worauf Palladium zurückbleibt.

Das Palladium wird durch Erwärmung mit Salpetersäure aufgelöst; obgleich dies nur ziemlich schwer geschieht, so unterscheidet sich doch dadurch das Palladium sehr vom Platin. Die Auflösung enthält Palladiumoxydul, und hat dieselbe Farbe, wie die Auflösung des Platins in Königswasser. Von Chlorwasserstoffsäure und von verdünnter Schwefelsäure wird das Palladium nicht aufgelöst. Königswasser löst es weit leichter als Salpetersäure auf; die Auflösung enthält indessen nur Palladiumchlorür. Durch Schmelzen mit reinem Alkali oder mit salpetersaurem Kali wird das Palladium in Palladiumoxydul verwandelt, doch wird es dadurch weit weniger als das Iridium, Osmium und Rhodium oxydirt. — Wenn man auf verarbeitetem Palladium einige Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol abdampft, so wird es dadurch schwarz, was beim Platin nicht der Fall ist; hierdurch können beide Metalle leicht und schnell von einander unterschieden werden.

Selbst bei Weifsglühhitze kann das Palladium das Wasser nicht zersetzen.

29. Rhodium, R.

Das Rhodium bildet im metallischen Zustande ein graues Pulver, das durch die stärkste Erhitzung sich nicht zusammenschmelzen läfst, sondern dadurch nur etwas zusammensintert und silberweifs wird. Es hat ein weit geringeres specifisches Gewicht als Platin; dasselbe ist 11. Durch's Glühen an der Luft wird es oxydirt und in eine Verbindung von Oxyd und Oxydul verwandelt. Durch noch stärkeres Erhitzen wird das oxydirte Metall wieder reducirt.

Das metallische Rhodium ist unlöslich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure und selbst im Königswasser. Wenn es indessen mit ei-

nigen Metallen legirt ist, wie z. B. mit Platin, so wird es vom Königswasser aufgelöst; doch wenn die Menge des Rhodiums in dieser Legirung bedeutend ist, so bleibt eine grofse Menge Rhodium vom Königswasser ungelöst. In Legirungen mit Gold und Silber wird das Rhodium vom Königswasser nicht gelöst. Durch Zusammenschmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird das metallische Rhodium oxydirt und aufgelöst; auch durch Schmelzen mit Phosphorsäure und mit sauren phosphorsauren Salzen kann es aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit reinem Alkali oder mit salpetersaurem Kali wird das Rhodium zu Oxyd oxydirt. — Wenn metallisches Rhodium sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt, und das Gemenge bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so verwandelt sich das Rhodium in Chlorid. Wenn metallisches Rhodium für sich allein in der Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in eine Verbindung von Chlorid und Chlorür. — Wie sich das metallische Rhodium bei erhöhter Temperatur gegen Wasser verhält, ist nicht untersucht.

30. Quecksilber, Hg.

Es zeichnet sich das Quecksilber von allen andern Metallen dadurch aus, dafs es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig ist; es ist um so flüssiger, je reiner es ist. Bei einer sehr niedrigen Temperatur, ungefähr bei —40°, erstarrt das Quecksilber, und ist dann geschmeidig und weich. Bei einer Temperatur von +360° siedet es und wird gasförmig. — Die Farbe des flüssigen Quecksilbers ist zinnweifs und metallisch. Es ist schwerer als Silber; sein specifisches Gewicht ist 13,5 bis 13,6.

Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft bleibt das Quecksilber unverändert; bei einer anhaltend erhöhten Temperatur, welche indessen nicht höher seyn darf, als der Siedepunkt desselben, wird es beim Zutritt der

Luft langsam zu Oxyd oxydirt, das indessen bei noch höherer Temperatur wieder zu Metall reducirt wird.

Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn sie concentrirt ist, greift das Quecksilber nicht an, wenn dasselbe auch damit erhitzt wird. Salpetersäure löst in der Kälte das Quecksilber nach und nach auf, und verwandelt es in salpetersaures Quecksilberoxydul. Kocht man Salpetersäure mit einem Ueberschusse von Quecksilber, so wird es ebenfalls nur in salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt, das beim Erkalten der Flüssigkeit sich als Krystalle abscheidet. Wenn man hingegen das Quecksilber mit einem Ueberschusse von Salpetersäure kocht, so wird dasselbe aufgelöst und in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. Erhitzt man das Quecksilber mit einem Ueberschusse von Königswasser, so löst sich dasselbe vollständig auf; die Auflösung enthält Oxyd und Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte das Quecksilber fast gar nicht an; wird aber Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wird es, unter Entwickelung von schweflichtsaurem Gase, in festes schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Wenn wenig Schwefelsäure angewandt wird, und man das Ganze nicht bis zum Siedepunkt der Säure erhitzt, so erhält man schwefelsaures Oxydul. Leitet man Chlorgas über Quecksilber, und erhitzt dasselbe gelinde, so wird es in Quecksilberchlorid verwandelt. — Das metallische Quecksilber kann, schon wegen seiner Flüchtigkeit, bei erhöhter Temperatur das Wasser nicht zersetzen.

31. Silber, Ag.

Das Silber hat eine silberweifse Farbe; es ist stark metallisch-glänzend, sehr geschmeidig, etwas härter als Gold, aber bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar als dieses. Es wird beim Zutritt der Luft bei keiner Temperatur oxydirt, doch nimmt es im geschmolzenen Zustande Sauerstoff aus der Luft auf, der aber beim Er-

kalten des Metalles entweicht. Sein specifisches Gewicht ist zwischen 10,47 bis 10,54.

Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirte, greift das Silber, wenn es auch damit erhitzt wird, nur auf der Oberfläche an, und verwandelt diese in Chlorsilber; die Menge des entstehenden Chlorsilbers ist indessen immer aufserordentlich gering. Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte an und löst es auf; die Auflösung enthält Silberoxyd. Sehr verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Silber; concentrirte Schwefelsäure verwandelt aber das Silber in der Hitze, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Silberoxyd. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali, oder durch Schmelzen mit reinen Alkalien, beim Zutritte der Luft, wird das Silber nicht oxydirt, oder sonst angegriffen. — Wenn Silber mit vielem Golde legirt ist, so dafs letzteres mehr als ein Viertel der Legirung ausmacht, so löst sich das Silber darin nicht vollständig in Salpetersäure auf. Schmilzt man aber eine solche Legirung noch mit so viel Silber zusammen, dafs in derselben das Gold nur den vierten Theil beträgt, so kann das Silber vollständig vom Golde durch Salpetersäure getrennt werden.

In der Weifsglühhitze kann das Silber das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung zersetzen; es nimmt zwar den Sauerstoff des Wassers auf, der indessen beim Erkalten des Silbers entweicht, so dafs dieses metallisch zurückbleibt.

32. Kupfer, Cu.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnete rothe Farbe und starken metallischen Glanz; es ist sehr geschmeidig, hat eine gröfsere Härte als Silber, aber ist leichter als dieses; sein specifisches Gewicht ist zwischen 8,66 und 8,72. Es schmilzt erst bei einer Temperatur, die wenig verschieden von der des schmelzenden Goldes, aber etwas niedriger ist. In der gewöhnlichen Temperatur wird das Ku-

Kupfer durch trockene atmosphärische Luft gar nicht verändert; auch durch vollkommen feuchte Luft, so wie durch lufthaltiges Wasser, erfolgt keine, oder doch nur eine äufserst schwache Oxydation. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Kupfer, und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd, welche sich beim Erkalten leicht ablöst.

Das reine metallische Kupfer ist beim völligen Ausschlufs der Luft unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn es damit erhitzt wird; beim Zutritt der Luft wird indessen etwas Kupfer von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Auflösung enthält gewöhnlich dann Kupferchlorür. Salpetersäure löst das Kupfer leicht auf; die Auflösung enthält Kupferoxyd. Sehr verdünnte Schwefelsäure greift das Kupfer wenig an; von concentrirter Schwefelsäure wird es aber beim Erhitzen, unter Entbindung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Chlorgas bildet das Kupfer eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür.

Bei Weifsglühhitze kann zwar das Kupfer das Wasser, unter Wasserstoffgasentwickelung und Bildung von Kupferoxyd, zersetzen; die Zersetzung ist indessen sehr schwach und geschieht sehr langsam.

33. Uran, U.

Das Uran ist im metallischen Zustande wenig bekannt. Nach Arfvedson bildet es, wenn es durch Reduction des Uranoxyds vermittelst Wasserstoffgas erhalten worden ist, ein zimmetbraunes, nicht metallisch-glänzendes Pulver; wenn es durch Wasserstoffgas aus Kaliumuranchlorid reducirt wird, kann es als octaëdrische Krystalle erhalten werden. Diese Krystalle haben eine dunkelgraue Farbe und Metallglanz; betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergröfserungsglas, so scheinen sie durchsichtig und dunkelbraun zu sein. — Das Uran

ist in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure unlöslich, selbst wenn diese Säuren concentrirt sind. Von der Salpetersäure hingegen wird es leicht aufgelöst; die Auflösung enthält Uranoxyd. Bei Rothglühhitze kann das metallische Uran das Wasser, unter Wasserstoffgasentwickelung und Bildung von Uranoxydul, zersetzen; die Zersetzung geschieht indessen sehr langsam.

34. Wismuth, Bi.

Die Farbe des metallischen Wismuths ist röthlich silberweifs; durch diesen Stich in's Röthliche unterscheidet sich das Wismuth vom Antimon, mit dem es durch seine starkblättrige Struktur, durch seine Sprödigkeit, und dadurch, dafs es sich leicht pulvern läfst, viel Aehnlichkeit hat. Es schmilzt leichter als Blei, und kann beim Ausschlufs der Luft, wiewohl erst bei einer sehr starken Hitze, verflüchtigt werden. Das metallische Wismuth erhält sich unverändert nicht nur in trockner, sondern auch in feuchter atmosphärischer Luft. Mit flüssigem Wasser in Berührung gebracht wird es an einigen Stellen sehr langsam in kohlensaures Wismuthoxyd und Wismuthoxydhydrat verwandelt; die übrige Oberfläche des Metalles läuft braunroth und endlich veilchenblau an. Erhitzt man das Wismuth beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut von oxydirtem Wismuth. Erhitzt man es bis zum Weifsglühen an der Luft, so entzündet es sich und brennt mit schwacher bläulichweifser Flamme; es wird dabei Oxyd gebildet. Wenn man ein Stückchen Wismuth auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, so beschlägt die Kohle rings umher mit einem gelben Anfluge von Wismuthoxyd. — Das specifische Gewicht des Wismuths ist 9,83.

Chlorwasserstoffsäure löst das Wismuth beim Erhitzen sehr schwierig und nur in geringer Menge, unter Wasserstoffgasentwickelung, auf. Von Salpetersäure wird das Wismuth schon bei der gewöhnlichen Temperatur

aufgelöst; die Auflösung enthält Wismuthoxyd. Wenn man rauchende Salpetersäure mit gepulvertem Wismuth behandelt, so ist die Einwirkung so heftig, dafs sich diefs bis zum Glühen erhitzt. Die Schwefelsäure wirkt auf Wismuth nur in der Hitze, und zwar wenn sie concentrirt ist; sie verwandelt es, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Wismuthoxyd. Leitet man Chlorgas über erhitztes Wismuth, so erhält man Wismuthchlorid, welches bei erhöhter Temperatur flüchtig ist. — Bei Weifsglühhitze kann zwar das metallische Wismuth Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung zersetzen, wobei sich etwas Wismuthoxyd bildet, die Zersetzung geschieht indessen sehr langsam.

35. Blei, Pb.

Das Blei hat eine graue Farbe und starken metallischen Glanz; es ist durchaus ohne blättrige Struktur, auf Papier schwach abfärbend, sehr weich, und bringt beim Biegen kein Geräusch hervor. Das Blei hat ein gröfseres specifisches Gewicht als das Silber; dasselbe ist 11,445. Es schmilzt schon bei einer Temperatur von ungefähr 280°. Beim Zutritt der Luft verdampft es schon in der Rothglühhitze; beim Ausschlufs derselben verflüchtigt es sich erst in der Weifsglühhitze. In trockner atmosphärischer Luft erhält sich das Metall unverändert; in feuchter erleidet es eine schwache Oxydation und nimmt eine graue matte Oberfläche an, läuft dabei auch regenbogenfarbig an. In flüssigem destillirten Wasser bildet sich, nach v. Bonsdorff, beim Zutritte von Luft, aber bei Ausschlufs von Kohlensäure, nur Bleioxydhydrat in weifsen schuppigen Krystallen. Es ist indessen hierzu erforderlich, dafs das Wasser rein sei; der kleinste Gehalt von fremden Salzen und fremden Substanzen hindert die Erzeugung des Hydrats. Die einzige Ausnahme machen die salpetersauren Salze, welche in gröfserer Menge gegenwärtig sein müssen, um die Bildung des Hydrats zu ver-

hindern. Man kann deshalb das metallische Blei als Reagens anwenden, um die Reinheit des Wassers zu untersuchen. Wenn man nämlich frisch gefeilte Bleispähne auf reines Wasser in einem Weinglase streut, so entsteht innerhalb einer oder zwei Minuten ein Wölkchen von Oxydhydrat; ist das Wasser aber unrein, so entsteht gar keine Trübung. — Bei Berührung des metallischen Bleies mit Wasser und gewöhnlicher kohlensäurehaltiger atmosphärischer Luft entsteht zuerst Oxydhydrat, aber dann fängt eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat an sich zu bilden, und sich in feinen weifsen, gleichsam fett glänzenden Schuppen abzusetzen. Läfst man Blei viele Monate oder Jahre in Berührung mit Luft und Wasser, so kann sich in dieser Zeit auch rothes Superoxyd bilden.

Erhitzt man das Blei beim Zutritt der Luft, aber nicht bis zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer schwarzen Haut; erhitzt man es beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so wird die Haut gelbbraun.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Blei in der Kälte unlöslich, und selbst wenn man es damit erhitzt, wird es nur wenig von derselben angegriffen. In Salpetersäure löst sich das Blei vollkommen auf; die Auflösung enthält Bleioxyd. Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme, und zwar wenn sie concentrirt ist, auf das Blei, und verwandelt es in schwefelsaures Bleioxyd. Durch Chlorgas wird das Blei, wenn es darin erhitzt wird, in Chlorblei verwandelt. — Bei Weifsglühhitze zersetzt das Blei, jedoch nur langsam, das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung und Bildung von Bleioxyd.

36. Cadmium, Cd.

Die Farbe des Cadmiums ist der des Zinnes ähnlich; es hat starken metallischen Glanz, ist weich, läfst sich biegen, und bringt dabei ein Geräusch wie das Zinn hervor. Das Cadmium ist leichtflüssig und schmilzt, ehe es

rothglüht. Es kocht und verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche nicht sehr viel höher ist, als die des kochenden Quecksilbers. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert es sich beim Zutritt der trocknen Luft nicht; es verliert in einer feuchten Atmosphäre nur etwas von seinem metallischen Glanze, und im lufthaltigen Wasser bedeckt es sich mit Oxydhydrat, das mit der Zeit Kohlensäure aufnimmt. Wird es beim Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt es und entwickelt einen braungelben Rauch von Cadmiumoxyd. — Das specifische Gewicht des Cadmiums ist 8,6.

Das Cadmium löst sich in Chlorwasserstoffsäure, wenn diese nicht zu verdünnt ist, unter Wasserstoffgasentwickelung auf, besonders beim Erhitzen. Von Salpetersäure wird es am leichtesten aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure und andere starke Säuren, selbst Essigsäure, lösen das Cadmium unter Wasserstoffgasentwickelung, jedoch langsam, auf. Die Auflösungen des Cadmiums in Säuren enthalten Cadmiumoxyd. — Das Cadmium zersetzt leicht bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Cadmiumoxyd; jedoch mufs, wegen der Flüchtigkeit des Metalles, dasselbe in Dampfform mit den Wasserdämpfen in Berührung gebracht werden.

37. Nickel, Ni.

Das metallische Nickel hat im geschmolzenen Zustande eine silberweifse, sich etwas in's Graue ziehende Farbe und ist stark metallisch-glänzend. Im fein zertheilten Zustande, in welchem man es durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas, oder durch Glühen des oxalsauren Oxyds erhält, ist es grauschwarz. Das Nickel hat eine sehr grofse Härte, ist geschmeidig und sehr strengflüssig. Es zeichnet sich von den meisten Metallen dadurch aus, dafs es magnetisch werden kann und den angenommenen Magnetismus behält. In der gewöhn-

lichen Temperatur wird es durch die atmosphärische Luft nicht verändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Nickel; das Oxyd kann jedoch durch eine sehr hohe Temperatur ohne Zusatz wieder zu Metall reducirt werden, wenn man es im Kohlenfeuer glüht, weil es dann durch das sich bildende Kohlenoxydgas reducirt wird. — Das specifische Gewicht des Nickels ist 8,3.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das Nickel, wenn diese nicht zu verdünnt ist, besonders beim Erhitzen, unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst, doch löst es sich nur langsam darin auf; die Auflösung enthält Nickelchlorid. Von Salpetersäure wird das Nickel leicht aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, jedoch etwas schwierig. Die Auflösungen des Nickels in Säuren, selbst die in Königswasser, enthalten Oxyd oder Chlorid, und sind durch dasselbe grün gefärbt. Erhitzt man fein zertheiltes metallisches Nickel in einer Atmosphäre von Chlorgas, so findet eine lebhafte Feuererscheinung statt, und es entsteht Nickelchlorid. Dies bildet gelbe krystallinische Schuppen, die sich weich und talkartig anfühlen lassen, und im Anfange in Wasser unlöslich zu sein scheinen; bleiben sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie grün und lösen sich dann in Wasser auf.

Das Nickel zersetzt bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Nickeloxyd, jedoch ziemlich langsam.

38. Kobalt, Co.

Das Kobalt hat im metallischen Zustande eine graue Farbe mit einem Stich in's Röthliche; im fein zertheilten Zustande ist es grauschwarz. Es ist etwas dehnbar, doch wird es durch einen geringen Gehalt an Arsenik oder Kohle spröde. Es ist schwerer schmelzbar als Gold. Von den meisten Metallen unterscheidet es sich dadurch, dafs es vom Magnete angezogen wird, obgleich schwächer

als Eisen und Nickel, und auch den Magnetismus behält. An der Luft bleibt das Kobalt bei der gewöhnlichen Temperatur unverändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich langsam. — Das specifische Gewicht des Kobalts ist ungefähr 8.

Das Kobalt wird von Chlorwasserstoffsäure langsam aufgelöst, es entwickelt sich dabei Wasserstoffgas; leichter geschieht die Auflösung durch Erwärmen und wenn die Säure concentrirt ist. Salpetersäure löst das Kobalt leicht auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Kobalt beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und von concentrirter unter Entwickelung von schweflichter Säure aufgelöst. Die Auflösungen des Kobalts in Säuren, auch die in Königswasser, enthalten Kobaltoxyd oder das demselben entsprechende Chlorid. Sie sind roth, jedoch im sehr concentrirten Zustande, vorzüglich wenn sie eine freie Säure enthalten, blau; die blauen Auflösungen werden durch's Verdünnen mit Wasser roth. Leitet man Chlorgas über fein zertheiltes Kobalt und erhitzt dieses, so verwandelt es sich unter Feuererscheinung in blaue Krystallschuppen von Kobaltchlorid.

Das Kobalt zersetzt bei Rothglühhitze leicht das Wasser, unter Wasserstoffgasentwickelung und Bildung von Kobaltoxyd.

39. Zink, Zn.

Die Farbe des Zinks ist weifs mit einem Stich in's Bläuliche; es hat starken metallischen Glanz und ein blättriges Gefüge. Das Zink läfst sich etwas biegen und selbst zu Blechen ausdehnen, besonders wenn es sehr rein ist; das gewöhnliche in dem Handel vorkommende unreine Zink läfst sich erst bei einer erhöhten Temperatur, die jedoch den Kochpunkt des Wassers nur etwas übersteigen mufs, biegen und ausdehnen. Bei noch mehr erhöheter Temperatur, so wie auch in der Kälte, ist das Zink spröde. Das Zink schmilzt bei einer Temperatur

von +360°; in der Weifsglühhitze kocht es und kann dann destillirt werden. In trockner Luft verändert sich das Zink nicht. In Berührung mit flüssigem Wasser und atmosphärischer Luft, die Kohlensäure enthält, erzeugt das Zink zuerst Zinkoxydhydrat; dies nimmt Kohlensäure auf und bildet eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd. In luftfreiem Wasser erhält sich Zink viele Jahre hindurch mit metallischer Oberfläche. Bei höherer Temperatur und dem Zutritt der Luft brennt das Zink mit stark blendender, bläulichgrünlicher Flamme und entwickelt einen dicken weifsen Rauch von Zinkoxyd. — Das specifische Gewicht des Zinks ist 6,86.

Das Zink löst sich in Chlorwasserstoffsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur, unter starker Wasserstoffgasentwickelung, leicht auf; auch von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zink schon in der Kälte leicht und unter Wasserstoffgasentwickelung aufgelöst. Dasselbe geschieht von fast allen in Wasser löslichen Säuren, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind. Selbst Auflösungen von reinem Kali und Ammoniak lösen metallisches Zink langsam und unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Alle diese Auflösungen enthalten Zinkoxyd, oder das demselben entsprechende Chlorid. Das gewöhnliche im Handel vorkommende unreine Zink wird von allen Auflösungsmitteln leichter als das reine, destillirte aufgelöst. In einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt sich das Zink beim Erhitzen in Zinkchlorid, das bei einer ziemlich hohen Temperatur flüchtig ist. — Bei Rothglühhitze zerlegt das Zink sehr leicht das Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von einem krystallisirten, sehr glänzenden Zinkoxyd.

40. Eisen, Fe.

Das Eisen ist im metallischen Zustande hellgrau; im ganz reinen Zustande ist seine Farbe beinahe weifs. Mit

Kohle verbunden (Roheisen, Gufseisen), ist die Farbe bald dunkler, bald heller; mit wenig Kohle verbunden (Stahl), ist die Farbe heller, als die des gewöhnlichen, fast reinen Eisens (Stabeisen), das nur eine höchst geringe Menge von Kohle enthält. Das Eisen hat starken Metallglanz; es ist hart und geschmeidig. Der Stahl ist noch härter als Eisen, vorzüglich wenn er erhitzt und darauf rasch abgekühlt worden ist. Das Gufseisen ist hart und spröde, besonders wenn es weifs von Farbe ist; das graue Gufseisen ist weniger spröde. Alle Arten des Eisens werden vom Magnete angezogen, doch behält eigentlich nur der Stahl den Magnetismus lange. Hierdurch unterscheidet sich das Eisen von allen anderen Metallen, aufser vom Nickel und Kobalt. Das Eisen läfst sich sehr schwer schmelzen; der Stahl ist leichter schmelzbar als das Stabeisen, und das Gufseisen leichter schmelzbar als der Stahl. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert sich das Eisen an der Luft nicht, wenn diese trocken ist; auch in feuchter Luft bleibt das Eisen metallisch. Das Rosten des Eisens, oder die Bildung von Eisenoxydhydrat auf demselben, welches in bewohnten Zimmern und an verschiedenen andern Orten statt findet, ist, nach v. Bonsdorff, eine Folge von oxydirten Punkten an Rissen und Unebenheiten in der Masse des Eisens, auf welche Wasserdünste sich absetzen und die Erzeugung von Oxydhydrat veranlassen. Enthält das Eisen einen dünnen Ueberzug von Hammerschlag, so bildet sich das Oxydhydrat nach sehr kurzer Zeit.

Beim Glühen an der Luft wird das Eisen oxydirt, indem es sich dabei mit einer Schicht, die aus Verbindungen von Oxydul und Oxyd besteht (Hammerschlag), bedeckt. Erhitzt man das Eisen beim Zutritt der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Weifsglühen, so verbrennt es unter Funkensprühen; das verbrannte Eisen ist geschmolzen und besteht ebenfalls aus Oxydul und Oxyd. — Das specifische Gewicht des Stabeisens ist 7,7.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Eisen, unter Wasserstoffgasentwickelung, leicht auf; die Auflösung enthält Eisenchlorür. Kohlehaltige Eisenarten entwickeln bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein widrig riechendes Wasserstoffgas; auch bleibt nach der Auflösung eines solchen Eisens ein brauner, kohliger Rückstand. Salpetersäure löst alle Eisenarten leicht auf. Löst man Eisen in kalter und verdünnter Salpetersäure auf, so enthält die Auflösung Eisenoxydul; wird es hingegen in erwärmter Säure aufgelöst, so enthält die Auflösung nur Oxyd. Bei der Auflösung der kohlehaltigen Eisenarten in Salpetersäure bleibt eine braune, weiche Substanz ungelöst zurück; auch entwickelt sich dann während der Auflösung, aufser Stickstoffoxyd, noch Kohlensäuregas. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Eisen, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Eisenoxyd. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Eisen, unter Wasserstoffgasentwickelung, leicht auf; die Auflösung enthält Eisenoxydul. Bei der Auflösung kohlehaltiger Eisenarten in verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Aehnlich der verdünnten Schwefelsäure verhalten sich fast alle übrige in Wasser lösliche Säuren. Der Rückstand, den die kohlehaltigen Eisenarten bei der Auflösung in Säuren hinterlassen, enthält oft Kieselsäure. Leitet man Chlorgas über erhitztes Eisen, so wird dies bei hinreichender Menge des Chlors in Eisenchlorid verwandelt, welches sich sublimiren läfst.

Das Eisen zersetzt sehr leicht bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von magnetischem Oxyd-Oxydul.

41. Mangan, Mn.

Das Mangan hat im metallischen Zustande eine weifsgraue Farbe und keinen starken metallischen Glanz. Es

ist spröde, läfst sich pulvern und hat eine geringere Härte als das Gufseisen. Es ist sehr schwer schmelzbar. Das specifische Gewicht des Mangans ist ungefähr 8. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt es sich an der feuchten Luft und zerfällt zu einem schwarzen Pulver; im Wasser oxydirt es sich, unter Wasserstoffgasentwickelung, schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam; wenn man indessen das Wasser erhitzt, so ist die Wasserstoffgasentwickelung sehr lebhaft. Von den wäfsrigen Säuren wird das Mangan schnell und unter Wasserstoffgasentwikkelung aufgelöst; die Auflösung enthält Oxydul, oder, wenn Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung angewandt wurde, Chlorür. Nur die Salpetersäure löst das Mangan nicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sondern unter Stickstoffoxydgasentwickelung auf; die Auflösung enthält Oxydul.

42. Zirconium, Zr.

Das Zirconium ist bis jetzt allein von Berzelius dargestellt; es bildet ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahl einen dunkeln eisengrauen Glanz annimmt. Im luftleeren Raum oder in Wasserstoffgas wird es durch Erhitzen nicht verändert, auch kann es nicht geschmolzen werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verbrennt, unter starker Lichtentwickelung, zu weifser Zirconerde. Im ungeglühten Zustande vertheilt sich das Zirconium so im Wasser, dafs es mit demselben durch's Filtrum geht; ein Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder Auflösungen von Salzen, bewirken, dafs das Zirconium aus dem Wasser sich besser absetzt und sich filtriren läfst.

Von Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und beim Erhitzen löst es sich nur höchst unbedeutend, unter Entwickelung von etwas Was-

serstoffgas, darin auf. Auch Salpetersäure und selbst Königswasser lösen nicht mehr als die angeführten Säuren davon auf. Fluorwasserstoffsäure hingegen löst das Zirconium ohne Wärme und unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es besonders mit grofser Heftigkeit auf. Auflösungen von reinen Alkalien sind ohne Wirkung auf Zirconium, selbst wenn sie damit gekocht werden. Mengt man Zirconium mit kohlensaurem Kali und erhitzt das Gemenge, so verbrennt das Zirconium auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuererscheinung. Wird es mit reinen Alkalien geschmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers derselben. Wenn es mit salpetersaurem Kali oder mit chlorsaurem Kali geschmolzen wird, so verbrennt es erst bei anfangender Glühhitze.

43. Cerium, Ce.

Das Cerium ist, nach Mosander, ein chocoladenbraunes Pulver, das schon durch die Feuchtigkeit der Luft oxydirt wird, und deshalb beständig nach Wasserstoffgas riecht. Es entwickelt in Wasser Wasserstoffgas und oxydirt sich; je mehr aber davon oxydirt wird, um so langsamer geschieht die Wasserzersetzung. Bei einer Temperatur von $+ 90°$ oxydirt es sich im Wasser mit derselben Heftigkeit, als wenn eine Säure zugesetzt worden wäre. Durch Reiben bekommt es einen schwachen stahlgrauen Glanz. An der Luft entzündet es sich bei einer Temperatur, die noch nicht die Glühhitze erreicht, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Oxyd. Es detonirt sowohl mit chlorsaurem, als auch mit salpetersaurem Kali.

44. Yttrium, Y.

Das Yttrium hat, nach Wöhler, folgende Eigenschaften: es bildet metallisch-glänzende Schuppen, die ausgewaschen ein eisenschwarzes schimmerndes Pulver ge-

ben. Es oxydirt sich weder in der Luft noch im Wasser. Erhitzt man es beim Zutritte der Luft, so entzündet es sich in der Glühhitze und verbrennt zu weifser Yttererde. Geschieht die Verbrennung desselben in Sauerstoffgas, so ist sie sehr glänzend. In verdünnten Säuren löst sich das Yttrium, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, auf; von einer Auflösung von Kali wird es nur schwierig, und von Ammoniak gar nicht aufgelöst.

45. Thorium, Th.

Das Thorium ist, nach Berzelius, ein schweres Metallpulver von dunkel bleigrauer Farbe. Es läfst sich zusammendrücken, und wird, wenn man es mit einem polirten Agat drückt, eisengrau und metallisch-glänzend. Wenn man es gelinde erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einem ganz ungewöhnlichen Glanze. Die starke Lichtentwickelung hierbei bewirkt, dafs die brennende Masse wie eine einzige, ungewöhnlich leuchtende Flamme aussieht. Kleine Körner, welche man in die Flamme einer Weingeistlampe fallen läfst, brennen mit einem weifsen Feuerschein, und scheinen im Augenblick der Verbrennung ein vielfach gröfseres Volumen anzunehmen. Die nach der Verbrennung zurückbleibende Thorerde ist schneeweifs, ohne die geringsten Anzeigen von einer erlittenen Schmelzung oder eines Zusammenhanges der Theile.

Vom Wasser wird das Thorium nicht oxydirt, weder vom kalten, noch vom warmen. Von verdünnter Schwefelsäure wird es äufserst langsam, aber endlich doch vollständig, unter Wasserstoffgasentwickelung, aufgelöst. Salpetersäure wirkt fast noch weniger als die Schwefelsäure auf das Thorium. Chlorwasserstoffsäure löst es aber leicht, und mit Hülfe der Wärme schnell, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, auf. Von Fluorwasserstoffsäure wird es eben so unbedeutend wie von Schwefel-

säure angegriffen. Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf das Thorium.

46. Beryllium, Be.

Das Beryllium erhält man, nach Wöhler, als ein dunkelgraues Pulver, das sich weder bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft, noch in kaltem, oder auch kochendem Wasser oxydirt. Wird es aber beim Zutritte der Luft bis zum Glühen erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit grofser Lebhaftigkeit; im Sauerstoffgase geschieht die Verbrennung mit aufserordentlichem Glanz. Von erwärmter concentrirter Schwefelsäure wird das Beryllium, unter Entwickelung von schweflichter Säure, aufgelöst; in verdünnten Säuren, so wie auch in einer Auflösung von Kali, löst es sich unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Von Salpetersäure wird es, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, aufgelöst, und in Ammoniak löst es sich gar nicht auf.

47. Aluminium, Al.

Das Aluminium ähnelt, nach Wöhler, dem pulverförmigen Platin, und nimmt unter dem Polirstahle leicht einen vollkommenen, zinnweifsen Metallglanz an. Bei einer Hitze, wobei Gufseisen in Flufs kommt, schmilzt es nicht und backt nicht einmal zusammen. Erhitzt man es beim Zutritte der Luft bis zum Glühen, so entzündet es sich und verbrennt mit starkem Glanz zu weifser und harter Thonerde. Im Sauerstoffgase verbrennt das Aluminium mit einem Glanze, der kaum von den Augen ertragen werden kann. Vom Wasser wird das Aluminium in der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt; in der Siedhitze oxydirt es sich darin langsam und unter schwacher Wasserstoffgasentwickelung. Bei der gewöhnlichen Temperatur widersteht es der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure und Schwefelsäure; erwärmt man es aber nur etwas damit, so löst es sich mit Heftigkeit auf.

Von verdünnten Säuren wird das Aluminium schnell und unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst; eben so verhält es sich gegen Auflösungen von feuerbeständigen Alkalien, selbst wenn diese ziemlich verdünnt sind. Auch von Ammoniak wird das Aluminium, unter Wasserstoffgasentwickelung, aufgelöst. Das Ammoniak enthält dann ziemlich viel Thonerde aufgelöst, die unter andern Umständen nicht in demselben auflöslich ist.

48. Magnesium, Mg.

Das Magnesium ist, nach Bassy, silberweifs, sehr glänzend, hart und dehnbar, so dafs es sich unter dem Hammer ausplatten läfst. Es schmilzt, nach Liebig, bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht übersteigt. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, wenn diese trocken ist; in feuchter Luft verliert es seinen Metallglanz. Durch reines Wasser wird das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt. Das Magnesium verbrennt in der atmosphärischen Luft oder in Sauerstoffgas, bei einer Temperatur, bei welcher Glas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze und verwandelt sich in Talkerde. Von verdünnten Säuren wird das Magnesium in der Kälte, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und von concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schweflichter Säure aufgelöst. Die Auflösungen in Säuren enthalten Talkerde.

49. Calcium, Ca.

Das Calcium ist silberweifs und fest. Es oxydirt sich schnell an der feuchten Luft; bei gewöhnlicher Temperatur geschieht dies ohne Feuererscheinung, doch zeigt sich diese, wenn man es an der Luft erhitzt. Es wird schon durch Wasser, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, oxydirt und zu Kalkwasser aufgelöst.

50. Strontium, Sr.

Das Strontium ist nur von Davy dargestellt worden; es ist dem Baryum in seinem äufsern Ansehn und in seinen Eigenschaften ähnlich.

51. Baryum, Ba.

Das Baryum ist dem Silber ähnlich; es ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, dehnbar, und schmilzt noch vor dem Glühen. An der feuchten Luft oxydirt sich das Baryum und überzieht sich mit einer weifsen Rinde. Erhitzt man es beim Zutritte der Luft, so verbrennt es mit dunkelrothem Lichte; durch Wasser und durch Säuren wird es, unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas, oxydirt.

52. Lithium, L.

Das Lithium ist im metallischen Zustande sehr wenig bekannt; es soll Aehnlichkeit mit dem Natrium haben.

53. Natrium, Na.

Das Natrium hat eine silberweifse Farbe und starken metallischen Glanz. Bei einer Temperatur unter dem Frostpunkte des Wassers ist es zerreiblich, und bei einer Temperatur, die etwas über demselben ist, wird es dehnbar. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz, und schon mehrere Grade unter dem Siedpunkte des Wassers wird es flüssig; in der Rothglühhitze ist es flüchtig. Das Natrium ist leichter als Wasser. In trockener Luft oxydirt sich, nach v. Bonsdorff, das Natrium nicht, wohl aber in gewöhnlicher feuchter Luft, in welcher es sich mit einer Rinde von Natronhydrat überzieht. Das Metall entzündet sich erst, wenn es bis nahe zum Glühen erhitzt wird. Durch reines Wasser wird das Natrium, unter heftiger Wasserstoffgasentwickelung, aber ohne Feuererscheinung, oxydirt. Löst man in-

indessen etwas Gummi im Wasser auf, so werden die darauf geworfenen Natriumstückchen länger an einem Punkte festgehalten, wodurch dann die Hitze so grofs wird, dafs die Stückchen sich entzünden und auf der Oberfläche der Flüssigkeit umherkreisen; die Farbe der Flamme, mit der das Natrium verbrennt, ist gelb. Auch wenn man Natrium mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, so entzündet es sich. Wirft man es auf Quecksilber, so wird es, selbst bei trockener Luft, unter einer mit Licht und Wärme begleiteten Explosion vom Quecksilber abgeschleudert.

54. Kalium, K.

Das Kalium hat im äufsern Ansehn Aehnlichkeit mit dem Quecksilber; es hat beinahe dieselbe Farbe und denselben Glanz, wie dieses, doch ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz so flüssig, wie das Quecksilber, sondern nur halbflüssig. Bei + 50 bis 60° ist es vollkommen flüssig, beim Frostpunkte des Wassers fest und spröde. In der Rothglühhitze ist es flüchtig und destillirbar, doch ist es etwas schwerer flüchtig als Natrium. Es hat ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser und Natrium. Beim Zutritte der atmosphärischen Luft, im gewöhnlichen feuchten Zustande, oxydirt sich das Kalium bei der gewöhnlichen Temperatur allmählig und ohne Feuererscheinung, jedoch schneller als Natrium; wird es aber beim Zutritte der Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit grofser Heftigkeit. In trockener atmosphärischer Luft erhält sich das Kalium metallisch. Durch Wasser wird das Kalium, unter Wasserstoffgasentwickelung, heftiger als Natrium oxydirt; wird es auf die Oberfläche des Wassers geworfen, so kreist es auf derselben lange umher, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas brennt dabei mit rother oder violetter Flamme, und nicht mit gelber, wie manchmal das Natrium. Selbst auf Eis entzündet sich das Kalium. Wirft man es auf Quecksil-

ber, so amalgamirt es sich ruhig mit demselben, wenn der Versuch in trockener Luft geschieht, wodurch es sich vom Natrium unterscheidet. Nur in freier Luft geräth es durch die Feuchtigkeit derselben auf dem Quecksilber, wegen der stattfindenden Wasserstoffgasentwickelung, in eine drehende Bewegung.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

Wenn bei einer qualitativen chemischen Untersuchung alle Bestandtheile in einer Substanz bestimmt werden sollen, so kann man zwar häufig schon durch einige, ohne Ordnung angestellte Versuche schnell den einen oder den andern Bestandtheil entdecken, allein es ist fast immer zweckmäſsiger, dabei einen systematischen Gang zu befolgen. Es ist bei qualitativen Analysen sehr leicht möglich, wenn man aus Bequemlichkeit die umständlichere Untersuchung unterläſst, groſse Miſsgriffe zu begehen und mehrere Stoffe in der zu untersuchenden Verbindung ganz zu übersehen.

Vor der Beschreibung dieser Anleitung, die Bestandtheile von zusammengesetzten Verbindungen aufzufinden, ist es nöthig, von den Reagentien, die dazu erfordert werden, von der Art, dieselben anzuwenden, so wie von den nöthigen Apparaten, zu reden.

I. *Von den Reagentien.*

Die Zahl der Reagentien, welche bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege von Verbindungen, die nur häufiger vorkommende Bestandtheile enthalten, angewandt werden, ist nicht grofs. Es sind hauptsächlich folgende:

1) Chlorwasserstoffsäure. Von allen Säuren, die bei chemischen Untersuchungen angewandt werden, ist diese die unentbehrlichste. Sie dient nicht allein zur Entdeckung von Silberoxyd (S. 127.), Quecksilberoxydul (S. 131.), und auch von Bleioxyd (S. 99.), sondern vorzüglich zur Auflösung der meisten oxydirten Substanzen, welche im Wasser unlöslich sind. Auch bedient man sich vorzugsweise der Chlorwasserstoffsäure, wenn eine neutrale oder alkalische Auflösung sauer gemacht werden soll, und nur in einigen Fällen ist es besser, sich hierzu einer anderen Säure zu bedienen. Aufserdem wird sie noch zur Auffindung der Kohlensäure angewandt; auch ist sie anderen flüchtigen Säuren vorzuziehen, wenn man Spuren von freiem Ammoniak in Auflösungen erkennen will (S. 22.). Man bedient sich ferner ihrer, um Superoxyde und einige Säuren, deren Sauerstoff keine grofse Verwandtschaft zum Radical hat, zu entdecken, indem durch Behandlung mit derselben Chlor frei wird.

Die Chlorwasserstoffsäure löst nur die Metalle auf, welche mit Hülfe einer Säure das Wasser, unter Wasserstoffgasentwickelung, leicht zersetzen, wie Zink, Eisen u. s. w. Eben so löst die verdünnte Säure mehrere Schwefelmetalle, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, auf (S. 444.). Phosphormetalle sind in ihr unauflöslich. Von den Oxyden werden fast alle von der Chlorwasserstoffsäure zu Chlormetallen aufgelöst, wenigstens wenn sie nicht vorher geglüht worden sind. Die Oxyde, wel-

che Basen bilden, sind im Allgemeinen leichter darin auflöslich, als die, welche sich wie Säuren verhalten. Von erstern sind nur die drei oben erwähnten Oxyde ausgenommen, weil deren entsprechende Chlormetalle schwer- oder unlöslich sind. Man bedient sich der Chlorwasserstoffsäure ganz besonders, um die in Wasser unlöslichen Oxyde aufzulösen; nur in besondern Fällen wird statt derselben eine andere Säure genommen. Nach dem Glühen sind die meisten Oxyde schwerlöslicher in Chlorwasserstoffsäure; einige, wie Zinnoxyd, Chromoxyd, Titansäure u. s. w., sind darin unlöslich (S. 176., 197. und 290.). Die im Wasser unlöslichen Salze, welche die Oxyde mit Säuren bilden, sind fast alle in Chlorwasserstoffsäure auflöslich; ausgenommen davon sind die Salze jener drei erwähnten Oxyde, ferner die Verbindungen der Schwefelsäure und der Selensäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, und einige wenige andere. Oft, wenn in Salzen die Säuren in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich sind, werden dieselben durch Chlorwasserstoffsäure auf die Weise zersetzt, dafs von dieser die Basen aufgelöst werden und die Säuren unaufgelöst zurückbleiben. Dies ist z. B. der Fall bei mehreren kieselsauren Salzen (S. 284.). — So wie für Oxyde, so ist auch für deren im Wasser unlösliche Salze die Chlorwasserstoffsäure das eigentliche Auflösungsmittel; keine andere Säure kann in dieser Hinsicht ihr vorgezogen werden, und nur in besonderen Fällen bedient man sich bisweilen einer anderen.

Von Chlorwasserstoffsäure werden nicht gelöst: die Metalle, die mit Hülfe einer Säure das Wasser nicht zersetzen können, viele Schwefelmetalle, von denen indessen viele, wenn sie der Einwirkung einer verdünnten Chlorwasserstoffsäure widerstehen, durch eine starke, besonders mit Hülfe von Wärme, zersetzt werden; so wie die meisten einfachen festen, nicht metallischen Substanzen, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Kohle; ferner die

oben erwähnten Oxyde der Basen, deren Chlormetalle unlöslich sind, und deren Salze, und einige andere so eben erwähnte Verbindungen, so wie viele in der Natur vorkommende kieselsaure Salze.

Gewöhnlich wendet man die Chlorwasserstoffsäure im mäfsig verdünnten Zustande von einem specifischen Gewichte von 1,110 bis 1,120 an, und selbst diese kann in den meisten Fällen noch mit Wasser verdünnt werden. Nur in wenigen Fällen ist eine stärkere rauchende Säure erforderlich. Die Chlorwasserstoffsäure mufs, wenn sie zu analytischen Untersuchungen angewandt werden soll, rein sein. Die gewöhnlichste Verunreinigung der Säure ist die durch Schwefelsäure. Man findet die Gegenwart derselben, wenn man die Chlorwasserstoffsäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, der bei den geringsten Spuren von Schwefelsäure sich erst nach einiger Zeit zeigt. Ist die Chlorwasserstoffsäure gelb oder gelblich, so ist sie meistentheils durch organische Substanzen, bisweilen auch durch Eisenchlorid verunreinigt. Letzteres findet man, wenn man die Säure mit Ammoniak übersättigt, wodurch, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, Flocken von Eisenoxyd gefällt werden; man kann indessen die Gegenwart des Eisens sicherer noch finden, wenn man nach der Uebersättigung mit Ammoniak Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gebildet wird, von welchem kleine Mengen besser bemerkt werden können, als kleine Mengen von Eisenoxyd. Die Verunreinigung durch organische Stoffe zeigt sich durch die Färbung der Chlorwasserstoffsäure bei Abwesenheit von Eisenoxyd, und auch dadurch, dafs einige Tropfen der Säure, auf einem Uhrglase verdampft, einen kohligen Rückstand hinterlassen. Die Verunreinigung der Chlorwasserstoffsäure durch freies Chlor bemerkt man theils durch den Geruch, theils auch

dadurch, dafs einige Tropfen, auf Platinblech verdampft, einen Rückstand hinterlassen; ist die Menge des freien Chlors bedeutend, so kann die Chlorwasserstoffsäure Blattgold auflösen. Enthält die Chlorwasserstoffsäure schweflichte Säure, so entdeckt man dieselbe theils durch den Geruch, theils durch Schwefelwasserstoffwasser (S. 211.) oder durch Zinnchlorür (S. 212.). Bisweilen ist in der Säure Bromwasserstoffsäure, deren Gegenwart man vermittelst Chlorwasser und Aether entdeckt (S. 413.). Sie kann auch manchmal arsenichte Säure enthalten, wenn sie vermittelst einer arsenikhaltigen Schwefelsäure bereitet worden ist; Schwefelwasserstoffwasser erzeugt dann mit ihr einen gelben Niederschlag, aus dem auf die Weise, wie es S. 358. gezeigt worden ist, metallisches Arsenik dargestellt werden mufs. Verunreinigungen durch feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. durch Chlornatrium, findet man durch Abdampfen kleiner Mengen der Säure auf einem Uhrglase oder auf Platinblech. Manchmal, wiewohl äufserst selten, kann die Chlorwasserstoffsäure durch selenichte Säure verunreinigt sein; die Gegenwart derselben findet man durch ein schweflichtsaures Salz (S. 223.).

2) Salpetersäure. Diese Säure gebraucht man in einigen Fällen, um oxydirte Substanzen, die im Wasser unlöslich sind, darin aufzulösen, und zwar wenn die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure vermieden werden mufs. Obgleich die Salpetersäure mit fast allen Basen auflösliche Verbindungen bildet, so ist sie doch keinesweges als Auflösungsmittel oxydirter Substanzen der Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen. Denn diese löst im Ganzen dieselben besser auf, als die Salpetersäure; der Ueberschufs von letzterer ist schwieriger durch's Erhitzen von feuerbeständigen Substanzen zu verjagen, als der der Chlorwasserstoffsäure; aber ganz besonders unangenehm ist der Umstand, dafs das Verjagen des salpetersauren Ammoniaks, welches sich in grofser Menge bildet, wenn ein Oxyd in Salpetersäure statt in Chlorwasserstoffsäure auf-

gelöst und die Auflösung später mit Ammoniak übersättigt worden ist, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, indem bisweilen, wenn die Menge desselben bedeutend ist und organische Substanzen zugleich vorhanden sind, Explosionen dabei entstehen können. Bisweilen nimmt man auch Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure, um neutrale oder alkalische Auflösungen sauer zu machen, doch ist dies nur selten nöthig. Vorzüglich aber wird die Salpetersäure gebraucht, um Metalle und Metalllegirungen aufzulösen, weil die meisten Metalle sich oft nur in dieser Säure auflösen lassen. Ferner dient sie dazu, um Schwefelmetalle zu oxydiren (S. 443.), und um in Auflösungen eine niedrigere Oxydationsstufe in eine höhere zu verwandeln, wie z. B. Eisenoxydul in Eisenoxyd. Gewöhnlich wird eine reine Salpetersäure von der Stärke des sogenannten Scheidewassers angewandt; nur in einigen Fällen, besonders zur Oxydation der Schwefelmetalle, gebraucht man die, salpetrichte Säure enthaltende, rauchende Salpetersäure. — Statt der Salpetersäure bedient man sich häufiger einer Mengung von ungefähr einem Theile Salpetersäure und zwei Theilen Chlorwasserstoffsäure (Königswasser). In diesem Falle ist es natürlich nicht nöthig, Salpetersäure anzuwenden, die frei von Chlorwasserstoffsäure ist, doch mufs sie frei von Schwefelsäure sein.

Die Salpetersäure löst, besonders bei Anwendung von Wärme, fast alle Metalle unter Entwickelung von Stickstoffoxyd, bisweilen auch von Stickstoffoxydul auf; nur Gold, Platin und einige andere Metalle, die oben erwähnt sind, sind darin nicht auflöslich. Sie löst ferner fast alle Oxyde, mit Ausnahme von Zinnoxyd, Antimonoxyd, tellurichter Säure und einigen anderen, die vorher geglüht worden sind, so wie auch die salzartigen, im Wasser nicht löslichen Verbindungen der Oxyde. Die Superoxyde werden zum Theil durch die Salpetersäure in ein basisches Oxyd und in eine höhere Oxydationsstufe verwandelt. —

Einfache nicht metallische Stoffe werden durch Salpetersäure, leichter durch rauchende als durch verdünnte, oxydirt, wie Schwefel, Selen u. s. w. Auch die Verbindungen derselben mit Metallen werden durch Salpetersäure aufgelöst, doch fast immer das Metall früher als der mit demselben verbundene Stoff (S. 443., wo auch die durch Salpetersäure nicht auflöslichen Schwefelmetalle angeführt sind).

Unauflöslich in Salpetersäure sind einige Metalle und Oxyde, deren oben Erwähnung geschehen ist; ferner Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber, jod- und bromsaures Silberoxyd, die Verbindungen der Schwefelsäure und Selensäure mit Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd. Die kieselsauren Salze verhalten sich gegen Salpetersäure ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure.

Man wendet die Salpetersäure im rauchenden Zustande an, wenn Schwefelmetalle oxydirt werden sollen; gewöhnlich aber bedient man sich einer verdünnteren Säure vom specifischen Gewicht 1,11 bis 1,12.

Die gewöhnliche Verunreinigung der Salpetersäure ist die durch Chlorwasserstoffsäure. Man findet die Gegenwart derselben, wenn man die Salpetersäure mit etwas Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, durch die sich bildende Trübung von Chlorsilber. Die Gegenwart der Schwefelsäure in der Salpetersäure findet man durch den sich bildenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn man die Säure mit Wasser verdünnt, und zu derselben eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde oder von Chlorbaryum setzt. Feuerbeständige Bestandtheile findet man in der Salpetersäure, wenn man eine kleine Menge derselben auf einem Uhrglase abdampft.

Das Königswasser löst alle Substanzen, welche in Salpetersäure löslich sind, aber von denen, die in letzterer Säure unlöslich sind, löst das Königswasser Gold, Platin und mehrere andere Metalle; ferner, besonders

wenn die Chlorwasserstoffsäure darin vorwaltet, die Oxyde des Antimons, des Zinnes u. s. w., so wie die Salze derselben. Die übrigen oxydirten Verbindungen, die in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure unlöslich sind, sind es auch in Königswasser.

3) Schwefelsäure. Die concentrirte Säure wird gebraucht, wenn man eine Substanz auf Boraxsäure (S. 279.) und auf flüchtige Säuren untersuchen will; sie dient zur Entdeckung der Chlorsäure (S. 245.) und der Bromsäure (S. 251.) in den Salzen derselben, zur Entdeckung des Chlors (S. 409.), des Broms (S. 415.), des Jods (S. 421.) und des Fluors (S. 425.) in den Verbindungen derselben mit Metallen. — Die mit ungefähr 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnte Säure dient zur Erkennung und Fällung der Baryterde (S. 24.), der Strontianerde (S. 30.), des Bleioxyds (S. 99.), und oft auch zur Entdeckung der Kalkerde (S. 34.). Statt der verdünnten Schwefelsäure bedient man sich in einigen Fällen mit Vortheil einer Auflösung von schwefelsaurem Kali und von schwefelsaurer Kalkerde, wie es S. 35. gezeigt worden ist.

Die concentrirte Schwefelsäure löst auf oder zersetzt bei Anwendung von Wärme fast alle Substanzen, die der Einwirkung anderer Säuren widerstehen. Indessen bedient man sich ihrer fast nie zur Auflösung von in Wasser unlöslichen Substanzen, weil der Ueberschufs der Säure erst bei einer hohen Temperatur verflüchtigt werden kann, und besonders auch, weil die Verjagung des schwefelsauren Ammoniaks mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist.

Unlöslich in Schwefelsäure sind Gold, Platin und einige Metalle; ferner einige oxydirte Verbindungen, welche auch in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind. Einige von diesen lösen sich indessen auch in heifser concentrirter Schwefelsäure, werden aber durch Verdünnung mit Wasser aus der Auflösung gefällt.

Zu analytischen Versuchen bedient man sich in den

meisten Fällen der destillirten Schwefelsäure. Einige Tropfen derselben in einem kleinen Platintiegel verflüchtigt, müssen keinen Rückstand hinterlassen. — Die im Handel vorkommende Schwefelsäure enthält kleine Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd; vermischt man sie daher mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird dieses gebräunt. Sie enthält bisweilen schwefelsaures Kali, das nach dem Verdampfen der Schwefelsäure in einem Platintiegel zurückbleibt; in einigen Fällen auch Selensäure, wodurch sie die Eigenschaft erhalten kann, Gold, und wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure gemengt wird, auch Platin anzugreifen. Den Selensäuregehalt in der Schwefelsäure findet man, wenn man sie mit etwas Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoffsäure kocht, und dann mit der Auflösung eines schweflichtsauren Salzes digerirt (S. 221.). Sollte die Schwefelsäure arsenichte Säure enthalten, so entdeckt man dieselbe nach Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas (S. 343.). Enthält eine Schwefelsäure Salpetersäure, so findet man diese, indem man zu derselben, ohne sie zu verdünnen, etwas von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt (S. 235.), oder, nach einiger Verdünnung mit Wasser, durch Kupferfeile (S. 236.).

4) Ammoniak. Man gebraucht es besonders zur Sättigung saurer Flüssigkeiten, zu welchem Zwecke es den Lösungen feuerbeständiger Alkalien vorzuziehen ist. Auch dient es dazu, um die Auflösungen der Salze der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde im Wasser von den Auflösungen der Salze der Talkerde, Thonerde und der andern Erden zu unterscheiden, da jene durch Ammoniak nicht gefällt werden, während diese sich dadurch fällen lassen. Ferner bedient man sich des Ammoniaks zur Entdeckung des Kupferoxyds (S. 115.), des Nickeloxyds (S. 80.), so wie zur Auflösung des Chlorsilbers (S. 127.) und Unterscheidung desselben vom Quecksilberchlorür und Bleichlorid, und endlich zur Fäl-

lung einer grofsen Menge von Oxyden. Das Ammoniak gehört, wie die Chlorwasserstoffsäure, zu den unentbehrlichsten Reagentien.

Das Ammoniak mufs wasserhell und nicht bräunlich gefärbt sein, in welchem Falle es organische Substanzen enthält. Es mufs nicht nur beim Abdampfen in einem Platinlöffel, oder in einem kleinen Platintiegel, keinen Rückstand hinterlassen, sondern auch nach der Sättigung mit reiner Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der gesättigten Flüssigkeit ein Salz geben, welches sich vollständig verflüchtigt und nicht vor der gänzlichen Verflüchtigung einen kohligen Rückstand zeigt. Gewöhnlich indessen giebt selbst das reinste Ammoniak, auf diese Weise behandelt, einen sehr geringen kohligen Rückstand; ist derselbe aber auch nur einigermafsen bedeutend, so ist ein solches Ammoniak zu analytischen Untersuchungen nicht zu gebrauchen. — Das Ammoniak enthält oft Chlorwasserstoff-Ammoniak; übersättigt man ein solches mit reiner Salpetersäure, so entsteht dann in der Auflösung eine Fällung von Chlorsilber, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugefügt wird. Entsteht nach der Uebersättigung des Ammoniaks durch Salpetersäure, oder durch Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum und Zusatz einer hinreichenden Menge von Wasser, ein weifser Niederschlag, so enthält das Ammoniak Schwefelsäure. Enthält das Ammoniak Kohlensäure, was häufig der Fall ist, wenn dasselbe nicht gut gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt gewesen ist, so entsteht in ihm durch reines Kalkwasser, oder durch eine Auflösung von Chlorcalcium und Chlorbaryum eine Trübung von kohlensaurer Kalkerde. Das Ammoniak kann bisweilen Chlorcalcium enthalten; in diesem Falle hinterläfst es nach dem Abdampfen einen Rückstand, und wird durch eine Auflösung von Oxalsäure getrübt. Enthält das Ammoniak Spuren von Zinnoxyd aufgelöst, so bleiben diese beim Abdampfen einer gröfseren

Menge des Ammoniaks zurück; man mufs diesen Rückstand, mit Soda gemengt, auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs reduciren, um sich mit Sicherheit von der Gegenwart des Zinnes zu überzeugen (S. 175.). Das Ammoniak kann auch bisweilen Kupferoxyd enthalten, in welchem Falle es, wenn die Menge desselben nicht zu unbedeutend ist, eine bläuliche Farbe hat. Man überzeugt sich sicherer von der Gegenwart desselben, wenn man zum Ammoniak etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, wodurch Schwefelkupfer gefällt wird, in welchem bei sehr geringen Mengen die Gegenwart des Kupfers durch's Löthrohr entdeckt werden kann.

5) Reines Kalihydrat im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des reinen Kali's gebraucht man, um das Ammoniak in seinen Verbindungen zu entdecken (S. 22.). Auch bedient man sich desselben, um die Auflösungen der Thonerde (S. 45.), des Zinkoxyds (S. 71.), des Bleioxyds (S. 97.) und einiger anderer Erden und Metalloxyde von den Auflösungen anderer Basen, die durch Kali gefällt, und durch einen Ueberschufs desselben nicht wieder aufgelöst werden, zu trennen und zu unterscheiden. Er löst ferner eine bedeutende Menge von Oxyden auf, besonders solche, welche gegen Basen wie Säuren sich verhalten. Das feste Kalihydrat wird ferner zur Absorption einiger Gasarten, wie z. B. des Kohlensäuregases, Chlorgases, Schwefelwasserstoffgases u. s. w., angewandt. Man wandte früher das Kalihydrat häufig an, um Oxyde, besonders solche, welche wie Säuren wirken, und welche nach dem Glühen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure geworden sind, durch Schmelzen mit demselben in Verbindungen zu verwandeln, die in Säuren löslich sind. In den meisten Fällen bedient man sich, statt des Kalihydrats, zu diesem Zwecke jetzt mehr des kohlensauren Kali's oder Natrons.

Die Auflösung des Kali's kann Chlorkalium, schwefelsaures und bisweilen auch salpetersaures Kali enthal-

ten. Wird die Auflösung mit reiner Salpetersäure übersättigt, so bringt in erstem Falle eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Trübung von Chlorsilber hervor, im zweiten Falle entsteht, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, in der übersättigten Auflösung eine Trübung durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Selten wird man indessen ein Kali finden, welches ganz frei von jeder Spur von Chlorkalium ist. Die Gegenwart des salpetersauren Kali's findet man durch die Methoden, welche S. 235. erörtert worden sind. Häufig enthält die Auflösung des Kali's Kieselsäure und Thonerde. Um diese zu finden, übersättigt man die Auflösung des Kali's mit Chlorwasserstoffsäure, dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, läfst die trockene Masse, mit Chlorwasserstoffsäure angefeuchtet, einige Zeit hindurch stehen, und übergiefst sie dann mit Wasser. War Kieselsäure vorhanden, so bleibt diese ungelöst zurück; löst sich die trockene, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Masse vollständig im Wasser auf, so ist das Kali rein von Kieselsäure. Setzt man darauf zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse, so wird hierdurch die Thonerde gefällt, wenn sie im Kali vorhanden war. — Die Auflösung des Kali's enthält gewöhnlich etwas kohlensaures Kali, dessen Gegenwart im Kali in fast allen Fällen nicht schadet, wenn es nicht in zu grofser Menge vorhanden ist, was sich durch ein zu starkes Brausen bei Uebersättigung mit einer Säure zeigt. Sollte das Kali Spuren von Kalkerde enthalten, so zeigen sich diese durch eine geringe Fällung von oxalsaurer Kalkerde, wenn man zu der Kaliauflösung etwas Wasser und eine Auflösung von Oxalsäure setzt, und sie darauf etwas erhitzt.

Es ist nicht nöthig, ein festes Kali im reinsten Zustande anzuwenden, wenn man es zur Absorption von Gasarten benutzen will.

6) Kohlensaures Kali im aufgelösten Zustande, statt

statt dessen auch eine Auflösung von **kohlensaurem Natron** gebraucht werden kann, da dieses in den meisten Fällen dieselben Dienste leistet. Durch die Auflösung dieser kohlensauren Alkalien werden viele Metalloxyde und alle Erden aus den Auflösungen ihrer Salze gefällt, und dadurch zugleich von den Auflösungen der Alkalien unterschieden, da diese keine Veränderung dadurch erleiden. Im trockenen Zustande werden die beiden feuerbeständigen kohlensauren Alkalien zur Zersetzung der Verbindungen der Kieselsäure (S. 284.), und überhaupt zur Zersetzung solcher Substanzen angewandt, die der Einwirkung der Säuren widerstehen. Auch dienen die kohlensauren feuerbeständigen Alkalien dazu, um Säuren von Erden und Metalloxyden, besonders wenn sie mit diesen im Wasser unlösliche Verbindungen bilden, auf die Weise zu trennen, dafs man die Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, welches die Säure in Verbindung mit Alkali und überschüssigem kohlensauren Alkali auflöst, und die Erde und das Metalloxyd ungelöst zurückläfst, wenn diese nicht in der Auflösung des kohlensauren Alkali's auflöslich sind.

Die kohlensauren feuerbeständigen Alkalien enthalten sehr oft schwefelsaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium. Man entdeckt die Gegenwart derselben auf dieselbe Weise, wie bei der Auflösung des reinen Kali's. Das kohlensaure Kali enthält oft Kieselsäure, und bisweilen auch Spuren von Thonerde, welche Verunreinigungen man auf dieselbe Weise wie im Kalihydrat findet. Es ist sehr schwer, ein kohlensaures Kali zu bereiten, das frei von jeder Spur von Kieselsäure ist. Da das kohlensaure Natron gewöhnlich ganz frei davon ist, so wendet man häufiger dasselbe statt jenes an. Im kohlensauren Natron finden sich bisweilen kleine Mengen von Schwefelnatrium, schweflichtsaurem und auch unterschweflichtsaurem Natron. Ersteres giebt sich durch den

Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen, wenn die Auflösung einer grofsen Menge des Salzes durch eine Säure übersättigt wird. Zeigt sich dabei ein Geruch nach schweflichter Säure, so kann er von schweflichtsaurem oder unterschweflichtsaurem Natron herrühren; bei Gegenwart von letzterem scheidet sich hierbei Schwefel ab. Sehr kleine Mengen von letzterem Salze findet man, wenn man zu der Auflösung etwas salpetersaures Silberoxyd setzt, und darauf zur Auflösung des Niederschlages verdünnte Salpetersäure, durch die bräunliche Farbe der Auflösung, die von entstandenem Schwefelsilber herrührt (S. 216.), das sich nach einiger Zeit als braunschwarzer Niederschlag senkt.

7) Kohlensaures Ammoniak im aufgelösten Zustande. Die Auflösung kann in den meisten Fällen, wie die Auflösungen der feuerbeständigen kohlensauren Alkalien, angewandt werden. In vielen Fällen jedoch, z. B. zur Scheidung der Erden von den Alkalien, zur Auflösung der Beryllerde und anderer Basen, wird das kohlensaure Ammoniak theils vorgezogen, theils auch nur allein angewandt.

Das kohlensaure Ammoniak enthält oft, wie das reine Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak und organische Beimengungen; man findet diese Verunreinigungen wie beim reinen Ammoniak. Das kohlensaure Ammoniak mufs sich, auf einem Platinlöffel erhitzt, vollständig verflüchtigen. Enthält es kohlensaures Bleioxyd, so bleibt hierbei Bleioxyd zurück; auch wenn es Kalkerdesalz enthält, so zeigt sich dieses nach der Verflüchtigung. Wird ein bleihaltiges Salz im Wasser aufgelöst, so bleibt kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurück.

8) Schwefelwasserstoff: gewöhnlich wird er bei qualitativen Untersuchungen in seiner Auflösung in Wasser angewandt, manchmal indessen leitet man das Gas unmittelbar in die zu untersuchende Flüssigkeit. Der Schwefelwasserstoff ist als Reagens auf Metalloxyde höchst wich-

tig und untrüglich. Da einige Metalloxyde aus sauren, andere nur aus alkalischen Auflösungen, die Alkalien und Erden aber gar nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, so ist es zweckmäfsig, den systematischen Gang, den man bei qualitativen Untersuchungen zu nehmen hat, auf das Verhalten der verschiedenen Substanzen gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu gründen. Es ist deshalb in der ersten Abtheilung dieses Bandes sehr umständlich hiervon die Rede gewesen, und noch S. 402. eine kurze Uebersicht hiervon gegeben worden.

Das Schwefelwasserstoffwasser, welches man bei qualitativen Untersuchungen anwendet, mufs so gesättigt wie möglich sein; es mufs ferner in gut verkorkten und nicht zu grofsen Flaschen aufbewahrt werden, weil es durch das häufige Oeffnen zersetzt und ganz unbrauchbar wird. Auf welche Weise es sich zersetzt, ist S. 437. angegeben worden. Da dieses Reagens wohl immer selbst bereitet wird, so kann es nicht mit fremdartigen Beimengungen verunreinigt sein.

9) Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Man bedient sich desselben, statt des Schwefelwasserstoffs, zur Fällung der Metalloxyde aus neutralen oder alkalischen Auflösungen.

Das Ammoniak mufs in diesem Reagens so vollständig wie möglich mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein. Man leitet das Gas nicht in concentrirte, sondern in eine mit dem doppelten oder dreifachen Volumen Wassers verdünnte Ammoniakflüssigkeit. Wird es in schlecht verkorkten Gläsern aufbewahrt, oder werden dieselben sehr oft geöffnet, so wird es gelb, und wird es zu lange dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich zum Theil in unterschweflichtsaures Ammoniak, in welchem Falle es nicht mehr als Reagens zu gebrauchen ist. Giebt es, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, einen nicht sehr starken weifsen Niederschlag von

Schwefel, so ist es noch immer als Reagens tauglich, wenn bei der Uebersättigung sich zugleich eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zeigt. Ist bei der Bereitung ein zu rascher Strom von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und in das mit Wasser verdünnte Ammoniak geleitet worden, so setzen sich nach einiger Zeit schwarze Flocken von Schwefeleisen aus dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak ab. Wird dieses Reagens in Flaschen von Glas aufbewahrt, welches sehr viel Bleioxyd enthält, so bildet sich in denselben mit der Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei.

10) Chlorbaryum im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Chlorbaryums dient nicht nur zur Entdeckung der Schwefelsäure und der Auflösungen schwefelsaurer Salze (S. 202.), sondern auch zur Fällung sehr vieler Säuren, welche mit der Baryterde im Wasser unlösliche Verbindungen geben. — In wenigen Fällen gebraucht man, statt der Auflösung des Chlorbaryums, Auflösungen von salpetersaurer und auch von essigsaurer Baryterde; letztere besonders bei Trennung der Alkalien von der Talkerde.

Das Chlorbaryum und die salpetersaure Baryterde erhält man selten verunreinigt. Sie können sehr kleine Mengen von Chlorstrontium und salpetersaure Strontianerde enthalten, was sich dadurch zeigt, dafs wenn man die Salze mit Alkohol digerirt, und diesen dann anzündet, derselbe mit röthlicher Flamme brennt. Ist das Chlorbaryum gelblich, so kann es eine sehr kleine Menge von Eisenchlorid enthalten. Wird es an der Luft stark feucht, so enthält es gewöhnlich Chlorcalcium. — Beide Baryterdesalze müssen sich übrigens vollkommen klar in Wasser auflösen; die Auflösung mufs nach einem Zusatze von Ammoniak klar bleiben, und mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt, mufs nach dem Filtriren des Niederschlages und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit

kein feuerbeständiger Rückstand zurückbleiben. Ist dies der Fall, so können die Baryterdesalze mit alkalischen Salzen verunreinigt gewesen sein. — Essigsaure Baryterde löst sich bisweilen nicht vollständig klar im Wasser auf. Sie enthält bisweilen Chlorwasserstoffsäure, in welchem Falle sie als Reagens, namentlich bei der Scheidung der Alkalien von der Talkerde, untauglich ist. Man findet die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure, wenn man die essigsaure Baryterde in vielem Wasser auflöst, und zur Auflösung etwas Salpetersäure und salpetersaure Silberoxydauflösung hinzufügt, durch den Niederschlag von Chlorsilber.

11) Salpetersaures Silberoxyd im aufgelösten Zustande. Es dient vorzüglich zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösungen der Chlormetalle (S. 407.); man gebraucht es auch, um viele Säuren aufzufinden, die mit dem Silberoxyd im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen geben, wie Bromsäure (S. 250.), Jodsäure (S. 254.), Phosphorsäure (S. 258.), Borsäure (S. 278.), Arseniksäure (S. 334.), arsenichte Säure (S. 342.), Bromwasserstoffsäure, so wie die Auflösungen der Brommetalle (S. 411.), Jodwasserstoffsäure und die Auflösungen der Jodmetalle (S. 418.). — In einigen, jedoch sehr selten vorkommenden Fällen wendet man, statt des salpetersauren Silberoxyds, das schwefelsaure und das essigsaure Silberoxyd an.

Die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds darf, mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, keine bläuliche Farbe zeigen, in welchem Falle es Kupferoxyd enthält. Wird aus der Auflösung, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Silber als Chlorsilber gefällt, so darf die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Abdampfen in einem Porcellanschälchen keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, was der Fall ist, wenn namentlich das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd mit salpetersaurem Alkali verfälscht ist.

12) Chlorwasserstoff-Ammoniak im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Salmiaks wird angewandt, um die Auflösungen einiger Basen, wie Talkerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. w., durch Ammoniak, oder durch Auflösungen kohlensaurer, feuerbeständiger Alkalien unfällbar zu machen, und sie dadurch von andern Basen zu trennen; man bedient sich ferner manchmal bei qualitativen Analysen der Auflösung des Salmiaks zur Fällung der Thonerde aus ihrer Auflösung in Kali (S. 45.), so wie auch zur Fällung des Platins, des Iridiums u. s. w. In Ermangelung des Salmiaks kann man mit demselben Erfolge die zu untersuchende Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer machen und dann Ammoniak hinzufügen. — Statt des Chlorwasserstoff-Ammoniaks können in den meisten Fällen auch andere ammoniakalische Salze angewandt werden; jenes ist jedoch das wohlfeilste ammoniakalische Salz.

Das Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält bisweilen schwefelsaures Ammoniak, welches in der Auflösung des Salzes durch eine Auflösung von Chlorbaryum entdeckt werden kann; in den meisten Fällen ist indessen eine Einmengung von schwefelsaurem Ammoniak bei qualitativen Untersuchungen nicht störend. Der Salmiak kann auch wohl Chlornatrium oder schwefelsaures Natron und schwefelsaure Talkerde enthalten. Diese Verunreinigungen findet man, wenn man etwas vom Salze auf einem Platinlöffel erhitzt, durch den Rückstand, welchen es hinterläfst. Zeigt sich vor der gänzlichen Verflüchtigung ein starker kohliger Rückstand, so war das Salz nicht frei von organischen Stoffen. Eine Verunreinigung durch Bromwasserstoff-Ammoniak findet man durch Chlorwasser und Aether (S. 413.). Metallische Beimengungen lassen sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser leicht finden.

13) Oxalsäure. Statt einer Auflösung derselben

kann man in den meisten Fällen sich einer Auflösung des im Handel vorkommenden zweifach oxalsauren Kali's (Kleesalzes) bedienen; nur in wenigen Fällen braucht man die reine Säure. Es ist überflüssig, sich bei qualitativen chemischen Untersuchungen oxalsaures Ammoniak vorräthig zu halten, da man sich dieses sehr leicht durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Ammoniak zur Auflösung der Oxalsäure immer selbst bereiten kann. Die Auflösungen der oxalsauren Salze dienen vorzüglich in manchen Fällen zur Entdeckung der Kalkerde in ihren im Wasser löslichen Salzen (S. 36.), aber auch zur Fällung mehrerer Metalloxyde.

Das im Handel vorkommende zweifach oxalsaure Kali kann durch Weinstein verfälscht, oder durch fremdartige organische Stoffe verunreinigt sein. Man prüft es am leichtesten auf die Weise, dafs man etwas davon mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure kocht, durch welche es, unter Gasentwickelung, zersetzt (S. 373.) und aufgelöst wird. Bleibt die Auflösung weifs, so ist das Salz rein; wird dieselbe braun oder schwarz, und entwickelt sie nach längerem Kochen einen deutlichen Geruch nach schweflichter Säure, so enthält es Weinstein oder andere organische Stoffe (S. 381.). Eine Verfälschung durch zweifach schwefelsaures Kali findet man im Salze, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von Chlorbaryum und etwas freie Chlorwasserstoffsäure setzt, durch den dadurch entstehenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Das zweifach oxalsaure Kali mufs nach seiner Zersetzung durch die Hitze, wenn auch keinen rein weifsen, doch nur gräulichen und nicht schwarzen Rückstand von kohlensaurem Kali hinterlassen.

Die Oxalsäure kann durch Schwefelsäure auf organische Stoffe auf dieselbe Weise wie das zweifach oxalsaure Kali geprüft werden. Einen Gehalt von Schwefelsäure findet man, wenn man zu der verdünnten Auf-

lösung der Oxalsäure eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, durch die sich ausscheidende Fällung von schwefelsaurer Baryterde, die bei sehr geringen Spuren von Schwefelsäure sich erst nach einiger Zeit bildet. Die Oxalsäure mufs auf einem Platinlöffel oder in einem Platintiegel sich durch Erhitzen vollständig, theils zersetzt, theils unzersetzt, verflüchtigen, dabei vor der gänzlichen Verflüchtigung nicht schwarz werden und keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. Eine Oxalsäure, welche an der Luft feucht wird, ist nicht rein.

14) Phosphorsaures Natron, im aufgelösten Zustande, dient besonders zur Erkennung der Talkerde (S. 41.) und zur Unterscheidung derselben in sauren Auflösungen von den Alkalien, so wie zur Fällung der Erden und vieler Metalloxyde.

Das phosphorsaure Natron enthält sehr häufig schwefelsaures Natron. Man findet die Gegenwart desselben wenn man zu der verdünnten Auflösung des Salzes Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, und darauf eine Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, durch die entstehende Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Eine Verunreinigung von Chlornatrium zeigt sich, wenn man zu der Auflösung des Salzes Salpetersäure und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, durch den entstehenden Niederschlag von Chlorsilber. Enthält das phosphorsaure Natron kohlensaures Natron, so entwickelt es unter Brausen Kohlensäuregas, wenn es mit etwas Wasser befeuchtet und dann mit einer Säure übergossen wird. Wird die Auflösung des phosphorsauren Natrons durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron getrübt, vorzüglich wenn sie erhitzt wird, so enthält es Salze, welche eine Erde zur Base haben. Bisweilen kann das phosphorsaure Natron Arseniksäure oder arsenichte Säure enthalten, in welchem Falle die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung des Salzes mit Schwefelwasserstoff-

wasser Schwefelarsenik giebt, das auf Arsenik untersucht werden mufs (S. 358.). Das reine phosphorsaure Natron schmilzt beim Glühen zu einer klaren Glasperle, welche beim Erkalten emailartig wird.

Wenn das phosphorsaure Natron bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, so verhält sich die Auflösung desselben in mancher Hinsicht anders, als die des nicht geglühten Salzes, namentlich gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (S. 125 und 259.). Es ist daher gut, das phosphorsaure Natron mit Silberoxydauflösung zu prüfen, um durch die Erzeugung eines gelben Niederschlages sich zu überzeugen, dafs das Salz nicht geglüht worden war.

15) Platinchlorid in seiner concentrirten wäfsrigen Auflösung. Diese Auflösung dient nur zur Auffindung des Kali's (S. 5.) und des Ammoniaks (S. 20.).

Man bereitet dieses Reagens gewöhnlich selbst, indem man Platinschwamm, Platinblech, oder im Laboratorium beschädigte kleine Platintiegel und andere Geräthschaften aus Platin in Königswasser auflöst, die Auflösung beinahe bis zur Trocknifs abdampft, um den gröfsten Theil der freien Säure zu verjagen, die Masse in wenigem Wasser auflöst und die Auflösung filtrirt.

Obgleich in vielen Fällen es vortheilhaft ist, eine Auflösung von Platinchlorid in Weingeist anzuwenden, so ist es doch besser, eine concentrirte wäfsrige Auflösung aufzubewahren, da eine spirituöse Auflösung sich mit der Zeit zersetzt. Man kann aber bei den Versuchen zur Auflösung oder Verdünnung der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung Weingeist statt Wasser anwenden, besonders wenn die Verbindung in Weingeist auflöslich ist.

16) Kieselfluorwasserstoffsäure. Sie dient zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und Kalkerde (S. 25., 30 und 36.); sie ist in dieser Hin-

sicht unentbehrlich und durch kein anderes Reagens zu ersetzen. Bisweilen kann sie zur Erkennung des Kali's angewendet werden (S. 5.).

Um dieses Reagens, welches man sich gewöhnlich selbst bereiten mufs, darzustellen, leitet man Fluorkieselgas in Wasser. Um indessen durch die sich ausscheidende Kieselsäure die Mündung der Röhre nicht zu verstopfen, senkt man dieselbe in Quecksilber, so dafs dieses einige Linien über derselben steht, und giefst dann Wasser über das Quecksilber. Man trennt die sich ausgeschiedene Kieselsäure durch ein Filtrum, und benutzt die abfiltrirte Flüssigkeit als Reagens.

17) Kaliumeisencyanür im aufgelösten Zustande. Die Auflösung kann zur Entdeckung vieler Metalloxyde, besonders des Eisenoxyds (S. 90.) und des Kupferoxyds (S. 116.) dienen, doch mufs man aus Gründen, die oben, S. 478., angeführt worden sind, vorsichtig im Gebrauche derselben sein.

Das im Handel vorkommende Kaliumeisencyanür enthält bisweilen schwefelsaures Kali, dessen Gegenwart in der verdünnten Auflösung des Salzes vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes durch den entstehenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entdeckt wird. Die Krystalle des Salzes müssen von citronengelber Farbe und im Alkohol unauflöslich sein.

18) Kaliumeisencyanid im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Kaliumeisencyanids dient besonders zur Auffindung von Eisenoxydul, wenn zugleich auch Eisenoxyd in einer Auflösung enthalten ist (S. 85.). Sie kann auch zur Entdeckung vieler Metalloxyde dienen, doch mufs man im Gebrauche derselben, aus oben angeführten Gründen (S. 480.), vorsichtig sein.

19) Chlorcalcium im aufgelösten Zustande. Die Auflösung wird nur selten, z. B. zur Fällung der Phosphorsäure (S. 257.), gebraucht; in den meisten Fällen kann

sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum recht gut ersetzt werden.

Die Auflösung des Chlorcalciums mufs, mit Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag geben; ist dies der Fall, so enthält das Salz Spuren von phosphorsaurer Kalkerde, oder von andern Verunreinigungen ähnlicher Art. Giebt die mit Ammoniak versetzte Auflösung eine schwärzliche Trübung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so enthält sie etwas Eisenchlorid, oder andere metallische Verunreinigungen.

20) Essigsaures Bleioxyd, im aufgelösten Zustande, wird ebenfalls in einigen Fällen zur Entdeckung der Phosphorsäure (S. 258.) angewandt. In wenigen Fällen gebraucht man, statt des essigsauren, das salpetersaure Bleioxyd.

Das im Handel vorkommende essigsaure Bleioxyd kann bisweilen essigsaure Kalkerde enthalten. Setzt man zu der Auflösung des Salzes so lange Schwefelwasserstoffwasser, bis alles Bleioxyd als Schwefelblei gefällt worden ist, so giebt sich die Gegenwart der Kalkerde in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von Oxalsäure, oder von zweifach oxalsaurem Kali versetzt worden ist, durch einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde zu erkennen. Wird die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit, nach der Sättigung mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, so zeigt sich, wenn das Salz durch ein Eisensalz verunreinigt war, die Gegenwart desselben durch eine entstehende Trübung von schwarzem Schwefeleisen. Wird die Auflösung des Salzes nach Uebersättigung vermittelst Ammoniak bläulich, so enthält es Kupferoxyd.

Selten wird, statt des neutralen, das basisch essigsaure Bleioxyd angewandt.

21) Schwefelsaures Eisenoxydul; dies dient

im frisch aufgelösten Zustande zur Erkennung des Goldes (S. 170.), so wie der Salpetersäure und der salpetrichten Säure (S. 235 und 239.). — Enthält die Auflösung etwas Eisenoxyd, wie dies immer der Fall ist, wenn sie nicht vollkommen gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt worden ist, so benutzt man sie zur Auffindung der Cyanwasserstoffsäure (S. 475.). Besser noch ist es, zu diesem Zwecke zur Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls etwas von einer Auflösung von Eisenchlorid, oder von einem Eisenoxydsalze zu setzen.

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig durch schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Talkerde und durch andere schwefelsaure Salze verunreinigt, deren Gegenwart indessen in den meisten Fällen bei qualitativen analytischen Untersuchungen von keinem wesentlichen Nachtheil sein kann, und die in einem Salze nicht enthalten sein können, welches man durch Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure selbst bereitet, oder bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure als Nebenprodukt erhalten hat.

22) Zinnchlorür. Die frisch bereitete Auflösung des Zinnchlorürs, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzufügen mufs, dafs sie klar wird, dient zur Entdeckung des Goldoxyds und Goldchlorids (S. 171.), so wie zur Reduction mancher leicht reducirbarer Metalloxyde.

Das im Handel vorkommende Zinnchlorür enthält oft Zinnoxyd, welches bei Auflösung des Salzes in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure sich nicht vollständig auflöst und abfiltrirt werden mufs. Ein kleiner Gehalt desselben ist für qualitative analytische Untersuchungen nicht nachtheilig. — Behandelt man Zinnchlorür mit wenigem Wasser und mit einem grofsen Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so mufs es sich vollstän-

dig darin auflösen (S. 174.). Bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst, so kann dies aus Schwefeleisen, Schwefelblei u. s. w. bestehen.

Die Auflösungen des schwefelsauren Eisenoxyduls und des Zinnchlorürs werden leicht durch Oxydation unbrauchbar; sie müssen daher kurz vor dem Gebrauche bereitet werden.

23) Alkohol wird zur vollständigen Fällung der schwefelsauren Kalkerde (S. 38.), zur Entdeckung der Borsäure (S. 277.) und zu mehreren andern Zwecken angewandt. — Man mufs darauf sehen, dafs der Alkohol rein von fremden Bestandtheilen sei. Nach dem Abdampfen mufs er keinen Rückstand hinterlassen.

24) Destillirtes Wasser, das wichtigste aller Auflösungsmittel. Weil es fast bei jeder Untersuchung gebraucht wird, so mufs man darauf sehen, dafs es von der gröfsten Reinheit sei. Eine Quantität von einigen Grammen in einem reinen Platintiegel abgedampft, mufs keinen Rückstand hinterlassen. Es mufs das Lackmuspapier nicht röthen, und durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung nicht getrübt werden. Bisweilen enthält es Spuren von schwefelsaurer Kalkerde aufgelöst, in welchem Falle es sowohl durch eine Auflösung von Chlorbaryum, als auch durch eine Auflösung von Oxalsäure, mit einem Zusatze von Ammoniak, nach einiger Zeit getrübt wird.

25) Reagenspapier, namentlich Lackmuspapier und Fernambuckpapier, auch Curcumapapier, zu bekannten Zwecken.

Die angeführten Reagentien sind zu den meisten chemischen qualitativen Untersuchungen hinreichend. Man wendet indessen noch andere an, doch dienen diese vorzüglich dazu, um den einen oder den andern Bestandtheil, der bei der Analyse ausgeschieden worden ist, näher zu prüfen, oder zu Untersuchungen seltener Substanzen. Die wesentlichsten von diesen sind folgende:

1) Chlor, als Chlorwasser, dient zur Entdeckung des Broms in Auflösungen von Brommetallen und von Bromwasserstoffsäure (S. 413.); bisweilen zur Entdeckung des Jods (S. 419.) und zum Oxydiren mehrerer Substanzen. Das Chlorwasser wird durch Schütteln von Chlorgas und Wasser bereitet und in kleinen Flaschen aufbewahrt. Es mufs Lackmuspapier bleichen, und Indigoauflösung entfärben. Ist letzteres erst bei bedeutenden Quantitäten von hinzugesetztem Chlorwasser der Fall, so enthält die Auflösung nicht hinreichend Chlor, oder sie hat sich allmählig zersetzt.

In manchen Fällen kann man, statt des Chlorwassers, Chlorkalk anwenden.

2) Essigsäure wird bisweilen zur Auflösung von oxydirten Substanzen in Fällen benutzt, wenn Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht angewendet werden können.

Man bedient sich einer Säure von mäfsiger Stärke, von einem specifischen Gewichte von ungefähr 1,04. Sie mufs frei von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und von metallischen Verunreinigungen sein.

3) Weinsteinsäure. Die concentrirte Auflösung der Weinsteinsäure dient zur Entdeckung von Kali (S. 4.), und zur Unterscheidung desselben vom Natron (S. 11.), Lithion (S. 16.), und auch selbst vom Ammoniak (S. 21.). Die Auflösung mufs nicht in zu grofser Menge vorräthig gehalten werden, da sie leicht schimmelt.

Die Weinsteinsäure mufs sich vollständig in Alkohol auflösen. Enthält die Weinsteinsäure ein Kalkerdesalz, so ist dies in den meisten Fällen nicht der Fall, und sie hinterläfst auch, wenn etwas davon auf einem Platinblech verkohlt, und die Kohle mit Hülfe der Löthrohrflamme verbrannt worden ist, einen Rückstand. Die Auflösung der Säure mit der Auflösung eines Baryterdesalzes versetzt, giebt bei Verunreinigung mit Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Durch Schwe-

felwasserstoffwasser und nach Sättigung vermittelst Ammoniaks durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entdeckt man metallische Verunreinigungen.

4) Schwefelsaure Thonerde. Die Auflösung derselben gebraucht man zur Auffindung des Kali's (S. 6.) und des Ammoniaks (S. 20.). Sie kann indessen fast entbehrt werden. Man bereitet sie am besten selbst, indem man reine Thonerde, wie man sie bei quantitativen Analysen von Substanzen erhält, die kein Kali enthalten, mit verdünnter Schwefelsäure übergiefst und das Ganze so lange abdampft, bis die überflüssige Schwefelsäure fast ganz verflüchtigt worden ist. Man löst die Masse in wenigem Wasser auf und filtrirt die Auflösung. Hat man die schwefelsaure Thonerde zu stark geglüht, so kann sie einen Theil ihrer Schwefelsäure, oder auch die ganze Menge derselben verloren haben. Sie ist dann unlöslich im Wasser.

5) Kohlenstickstoffsäure. Sie dient zur Entdeckung des Kali's, für welches sie das empfindlichste Reagens ist (S. 6.).

6) Bernsteinsaures Ammoniak. Man gebraucht bisweilen die neutrale Auflösung desselben zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und Kalkerde, in Ermangelung der Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 26., 31 u. 36.); vorzüglich aber wird sie bei qualitativen Analysen zur Abscheidung kleiner Mengen Manganoxyduls und anderer Oxyde vom Eisenoxyd angewandt. Statt des bernsteinsauren Ammoniaks kann man, wenn die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit schon Salze feuerbeständiger Alkalien enthält, das bernsteinsaure Natron anwenden.

Das bernsteinsaure Ammoniak kann nur als Auflösung vorräthig gehalten werden, denn das Salz, welches aus einer neutralen Auflösung krystallisirt, ist ein saures Salz. Man darf indessen nicht eine zu grofse Menge der neutralen Auflösung vorräthig halten, da dieselbe nach

einiger Zeit anfängt zu schimmeln. Das bernsteinsaure Natron hingegen ist im krystallisirten Zustande ein neutrales Salz.

Da man sich beide Salze selbst bereitet, so können sie nicht verunreinigt sein, wenn man eine reine Bernsteinsäure angewandt hat. Eine solche löst sich vollständig in Alkohol und verfliegt vollständig, auf Platinblech erhitzt, während eine mit Weinsteinsäure verfälschte einen starken kohligen Rückstand hinterläfst. Auf dieselbe Weise kann man auch sehen, ob die Säure mit feuerbeständigen Bestandtheilen, wie z. B. mit zweifach schwefelsaurem oder mit zweifach oxalsaurem Kali, verunreinigt ist. Mit Kali behandelt, darf die Säure keinen Ammoniakgeruch entwickeln, weil sie sonst mit einem Ammoniaksalz, z. B. mit Chlorwasserstoff-Ammoniak, verfälscht sein kann. — Die Bernsteinsäure mufs fast ganz frei vom empyreumatischen Oele sein und eine weifse Farbe haben. Ihre Auflösung zu der von einem Eisenoxydsalze gesetzt, darf die Fällung des Eisenoxyds nicht hindern, wenn man einen Ueberschufs von Ammoniak hinzufügt. Ist dies der Fall, so enthält sie Weinsteinsäure oder andere nicht flüchtige Verunreinigungen organischen Ursprungs.

Zur Abscheidung des Eisenoxyds bediente man sich sonst bisweilen der benzoësauren Alkalien, deren Gebrauch indessen nicht so zweckmäfsig ist, wie der der bernsteinsauren.

7) Schwefelsaure Talkerde. Die Auflösung derselben, mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniakauflösung versetzt, dafs Ammoniak darin keine Fällung von Talkerdehydrat erzeugt (S. 40.), dient bisweilen, nach Zusatz von Ammoniak, zur Auffindung der Phosphorsäure, besonders in Auflösungen, die zugleich Schwefelsäure enthalten (S. 258., 264 und 266.).

8) Chromsaures Kali. Es wird im aufgelösten Zustande zur Fällung mehrerer Metalloxyde gebraucht.

Das im Handel vorkommende chromsaure Kali kann

mit

mit schwefelsaurem Kali verunreinigt sein. Man entdeckt die Gegenwart desselben, wenn man zu der Auflösung des Salzes Weinsteinsäure oder Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure setzt, und sie dann erhitzt, wodurch die Chromsäure des Salzes in grünes Chromoxyd verwandelt wird, welches in den Säuren aufgelöst bleibt (S. 323.). Es entsteht dann in der grünen Auflösung, bei Gegenwart von Schwefelsäure, durch die Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. — Enthält das chromsaure Kali salpetersaures Kali, so verpufft es auf glühenden Kohlen.

Man kann das neutrale gelbe chromsaure Kali bei Untersuchungen anwenden. Man erhält dasselbe gewöhnlich aus Fabriken nicht so rein, wie das zweifach chromsaure Kali, weshalb dasselbe häufiger angewandt wird.

9) Jodkalium. Die Auflösung desselben wird ebenfalls als Reagens für solche Metalloxyde angewandt, in deren Auflösungen sie eine charakteristisch gefärbte Fällung bewirkt. Es ist indessen schon oben (S. 417.) angeführt worden, daſs das Jodkalium kein zuverlässiges Fällungsmittel ist.

Das Jodkalium kann mit Chlorkalium oder mit Chlornatrium verfälscht sein. Man findet die Gegenwart von Chlormetallen im Jodkalium auf die Weise, wie es S. 418 angegeben ist. Enthält es jodsaures Kali, so entdeckt man die Gegenwart desselben auf die S. 419 angeführte Methode. Ist das Jodkalium mit kohlensaurem Alkali verunreinigt, so wird aus demselben durch Säuren Kohlensäuregas entwickelt; auch löst es sich dann nicht vollständig in Spiritus auf.

10) Zweifach kohlensaures Kali, oder statt dessen zweifach kohlensaures Natron. Die Auflösungen dieser Salze dienen vorzüglich zur Unterscheidung der Talkerde von der Thonerde (S. 41 und 46.), so wie von der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, vom Manganoxydul u. s. w.

Enthält das zweifach kohlensaure Kali einfach kohlensaures Kali, so wird es an der Luft feucht. Ist das Salz rein, so wird durch die Auflösung desselben in einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde in der Kälte keine Fällung hervorgebracht.

11) Schwefelsaures Kali. Man gebraucht die Auflösung desselben statt der verdünnten Schwefelsäure, um die Kalkerde von der Baryterde zu unterscheiden (S. 35.). Sie dient ferner zur Fällung und Erkennung der Thorerde (S. 53.), der Yttererde (S. 55.), des Ceroxyduls (S. 57.) und der Zirconerde (S. 60.).

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Kali enthält bisweilen fremdartige Beimengungen. Enthält es schwefelsaures Zinkoxyd, so wird aus der Auflösung desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein weifser Niederschlag von Schwefelzink gefällt, welches einen Stich in's Schwarze oder Bräunliche hat, wenn das Salz zugleich Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxyd enthält. Einen Gehalt von schwefelsaurer Talkerde im Salze findet man, wenn man zu der Auflösung eine Auflösung von Kalihydrat setzt, durch den sich bildenden Niederschlag von Talkerde. Enthält das Salz schwefelsaure Kalkerde, so bringt eine Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali, besonders bei einem kleinen Zusatze von Ammoniak, in der Auflösung des Salzes eine Trübung von oxalsaurer Kalkerde hervor. Enthält es salpetersaures Kali, so bringt es auf glühenden Kohlen eine Verpuffung hervor. Ist das Salz mit zweifach schwefelsaurem Kali gemengt, so röthet die Auflösung desselben stark das Lackmuspapier.

12) Schwefelsaure Kalkerde. Die Auflösung derselben eignet sich zur Erkennung der Oxalsäure (S. 371.) und Traubensäure (S. 384.), so wie zur Unterscheidung der Kalkerde von der Baryt- und Strontianerde (S. 35.).

Die Auflösung der schwefelsauren Kalkerde bereitet man sich, indem man das reine Salz im gepulverten Zu-

stande in einer Flasche mit destillirtem Wasser übergiefst, damit umschüttelt und den Ueberschufs des Salzes sich senken läfst. Beim Gebrauch giefst man von der klaren Auflösung ab, und ersetzt das Abgegossene durch reines Wasser, um immer eine gesättigte Auflösung vorräthig zu haben.

13) Kalkwasser. Dies kann zur Fällung der arsenichten Säure (S. 342.), der Kohlensäure (S. 366.), und oft auch zur Fällung der Auflösungen phosphorsaurer Salze angewandt werden. Es mufs stark das Lackmuspapier bläuen, und nicht den gröfsten Theil seines Kalkerdegehalts durch schlechte Aufbewahrung verloren haben.

14) Kohlensaure Baryterde dient zur Fällung und zur Scheidung mehrerer Oxyde von einander. Sie mufs frei von alkalischen und andern Salzen sein. Man prüft sie, wenn man eine Quantität davon mit Wasser kocht, dasselbe darauf abfiltrirt und zur Trocknifs abdampft. Es mufs keinen Rückstand hinterlassen.

In Ermangelung der kohlensauren Baryterde kann man reine kohlensaure Kalkerde anwenden; jedoch ist die Abscheidung der Kalkerde aus einer Flüssigkeit nicht so schnell zu bewerkstelligen, wie die der Baryterde, weshalb die kohlensaure Baryterde der kohlensauren Kalkerde vorzuziehen ist.

15) Goldchlorid. Die neutrale Auflösung desselben dient zur Erkennung des Eisenoxyduls und des Zinnoxyduls und Zinnchlorürs (S. 171.), so wie zur Erkennung einiger Säuren, welche aus derselben metallisches Gold abscheiden.

16) Salpetersaures Quecksilberoxydul. Man gebraucht die Auflösung desselben zur Fällung und Erkennung der Gold- und der Platinauflösungen (S. 170 und 149.) und einiger anderer Metallauflösungen, so wie zur Fällung mehrerer Säuren, namentlich vieler organischen. — Enthält die Auflösung neben dem Quecksilber-

oxydul auch Quecksilberoxyd, so wird aus derselben nicht alles Quecksilber als Quecksilberchlorür durch einen Ueberschufs einer Auflösung von Chlornatrium gefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit ist Quecksilberoxyd zu entdecken. Ist das Salz neutral, so wird, wenn es trocken mit einem Ueberschusse von Chlornatrium zusammengerieben und dann mit Wasser gemischt wird, ein weifses Pulver von Quecksilberchlorür erhalten; ist es hingegen basisch, so erhält man dadurch ein grünliches Pulver, eine Mengung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul. In beiden Fällen enthält die abfiltrirte Flüssigkeit kein Quecksilber aufgelöst.

17) Quecksilbercyanid. Dies kann zur Entdeckung des Palladiums (S. 153.), und in einigen Fällen zu der des Platins (S. 151.) angewandt werden. Die Auflösung darf nicht basisch reagiren.

18) Quecksilberchlorid. Die Auflösung desselben kann vorzüglich zur Erkennung der phosphorichten und unterphosphorichten Säure, oder deren Salze dienen, wenn dieselben mit Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen gemengt vorkommen (S. 271 und 274.); sie kann ferner zur Auffindung von solchen Stoffen benutzt werden, die das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür oder zu Quecksilber reduciren. Sehr charakteristisch verhält sich die Auflösung des Quecksilberchlorids gegen Phosphorwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas.

Das Quecksilberchlorid mufs sich durch's Erhitzen vollständig, und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen, und gänzlich im Wasser, Alkohol und Aether auflöslich sein.

19) Schwefelsaures Kupferoxyd. Die Auflösung desselben kann bisweilen zur Entdeckung der arsenichten Säure benutzt werden (S. 343.). Es kann hierzu der im Handel vorkommende Kupfervitriol angewandt werden, welcher oft mit kleinen Mengen von schwe-

felsaurem Eisenoxydul und von schwefelsaurem Zinkoxyd verunreinigt ist.

20) Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, oder ein anderes Eisenoxydsalz, werden besonders zur Auffindung von Essigsäure (S. 400.) und Ameisensäure (S. 402.) gebraucht.

21) Schweflichte Säure. Die Auflösung derselben in Wasser, oder auch in Alkohol, der mehr davon aufnimmt als Wasser, dient besonders, um die selenichte, so wie auch die tellurichte Säure aus ihren Auflösungen, oder den Auflösungen ihrer Salze zu fällen (S. 223 und 230.). Aber auch zur Reduction mehrerer Metalloxyde und zur Verwandlung höherer Oxydationsstufen in niedrigere wird sie angewandt. Besser ist es jedoch, statt der schweflichten Säure, die Auflösung eines schweflichtsauren Alkali's, entweder schweflichtsaures Ammoniak oder schweflichtsaures Natron, anzuwenden; letzteres muſs jedoch nur im festen Zustande gebraucht, oder erst kurz vor dem Versuche aufgelöst werden.

In der Auflösung der schweflichten Säure und schweflichtsauren Alkalien hat sich gewöhnlich, wenn sie nicht vollkommen gegen den Zutritt der Luft geschützt sind, mehr oder weniger Schwefelsäure gebildet, weshalb diese Auflösungen mit Chlorbaryumauflösung einen weiſsen Niederschlag hervorbringen, der bei Prüfung von schweflichter Säure vollkommen unauflöslich, bei Prüfung schweflichtsaurer Alkalien nur zum Theil auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. In den meisten Fällen ist die Gegenwart der Schwefelsäure in der schweflichten Säure nicht nachtheilig. Es ist am zweckmäſsigsten, sich die schweflichte Säure durch Erhitzen von grob gepulverter Holzkohle mit concentrirter Schwefelsäure zu bereiten. Das Gas leitet man in Wasser, Alkohol, Ammoniak, oder in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali.

22) Phosphorichte Säure, oder die Verbindung

der phosphorichten und der Phosphorsäure, welche durch's Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, ist ein vortreffliches Reductionsmittel in vielen Fällen.

23) Basisch kieselsaures Kali (Kieselfeuchtigkeit). Die Auflösung desselben wird zur Entdeckung der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde (S. 261.) angewandt.

24) Kaliumschwefelcyanid im aufgelösten Zustande zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Eisenoxyd (S. 481.).

25) Salpetersaures Kali im festen Zustande zur Entdeckung der Kohle und kohlehaltiger Körper, so wie zur Oxydirung vieler Metalle und anderer Substanzen. Sollen schwefelhaltige Körper durch Salpeter oxydirt werden, so mufs derselbe ganz frei von schwefelsaurem Kali sein.

26) Zink im metallischen Zustande, zur Fällung mehrerer Metalle aus ihren Auflösungen. Man wendet dasselbe entweder in kleinen gegossenen Stangen, oder als Blech an. Das käufliche Zink ist unrein, enthält kleine Mengen von Eisen, Cadmium, Blei und andern Metallen, deren Gegenwart indessen bei den meisten qualitativen Untersuchungen nicht sehr nachtheilig ist. Besser ist es indessen, wenn man destillirtes Zink anwenden kann.

27) Eisen im metallischen Zustande, zur Fällung sehr kleiner Mengen von Kupfer aus Auflösungen (S. 117.). Man kann sich dazu des blanken Eisenblechs bedienen, oder auch einer kleinen Messerklinge, oder eines andern geschmeidigen reinen Eisens.

28) Kupfer. Dies wird im metallischen Zustande theils als Blech zur Erkennung des Quecksilberoxyduls (S. 131.) und des Quecksilberoxyds (S. 137.), theils als Kupferfeile zur Entdeckung der Salpetersäure (S. 236.) angewandt.

29) Gold. Das Blattgold dient zur Entdeckung der Salpetersäure, der salpetrichten Säure, so wie auch

zu der des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure (S. 235.). Mit Zinn dient es bisweilen zur Auffindung kleiner Mengen von Quecksilber (S. 140.).

30) Mangansuperoxyd, oder in vielen Fällen statt desselben rothes oder braunes Bleioxyd, wird zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der meisten Chlormetalle (S. 405 und 409.) gebraucht.

31) Indigo. Die Auflösung des Indigo in concentrirter rauchender Schwefelsäure dient zur Entdeckung der Salpetersäure (S. 235.).

32) Stärkmehl; man gebraucht es zur Entdeckung des Jods (S. 491.) und der Jodmetalle (S. 419.).

33) Aether wird besonders, gemeinschaftlich mit Chlorwasser, zur Entdeckung des Broms angewandt (S. 413.). Er dient auch noch besonders als Auflösungs- oder Fällungsmittel.

34) Galläpfelaufgufs kann in manchen Fällen dazu dienen, kleine Mengen von Eisenoxyd in Auflösungen zu entdecken (S. 90.). Auch zur Erkennung einiger anderer Metalloxyde, besonders aber zu der der Titansäure (S. 292.) und der Tantalsäure (S. 288.), kann der Galläpfelaufgufs angewandt werden. Man erhält das Reagens, wenn grob gepulverte Galläpfel mit Weingeist, der mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt ist, in der Kälte digerirt werden.

Zu den unentbehrlichsten Reagentien gehören noch die, welche bei Löthrohrversuchen gebraucht werden; denn auch bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege kann der Gebrauch des Löthrohrs, wie schon oben erwähnt wurde, oft gar nicht entbehrt werden. Ueber die Reagentien bei Löthrohrversuchen ist in dem Werke von Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, umständlich gehandelt worden, weshalb hier auf dasselbe verwiesen wird; wie denn überhaupt in diesem Handbuche die Beschreibung der Löthrohrversuche etwas kurz angegeben worden ist, da jenes angeführte Werk bei

qualitativen chemischen Untersuchungen benutzt werden kann.

Es kann hier nur kurz bemerkt werden, dafs zu den meisten Löthrohrversuchen hauptsächlich nur drei Reagentien im trocknen Zustande nöthig sind. Diese sind:

1) Kohlensaures Natron (Soda) im entwässerten Zustande. Es ist nothwendig, dafs dasselbe sehr rein, besonders von schwefelsaurem Natron sei. Man prüft es, wie es S. 543. angegeben worden ist. Da man zu allen Löthrohrversuchen nur sehr kleine Mengen von Soda wie überhaupt auch von allen Reagentien gebraucht, so kann man sich dasselbe auf die Weise rein verschaffen, dafs man entweder zweifach kohlensaures Natron anwendet, oder sich das einfach kohlensaure Salz durch schwaches Glühen aus dem zweifach kohlensauren bereitet. Dieses ist freilich nicht immer, doch in den meisten Fällen, rein von schwefelsaurem Natron. Ein kleiner Gehalt von Chlornatrium ist in den meisten Fällen nicht nachtheilig. — Man wendet die Soda zur Reduction der Metalloxyde an, sowohl wenn dieselben für sich der Einwirkung des Löthrohrs unterworfen werden, als auch besonders, wenn aus den Salzen derselben und aus den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen die Metalle regulinisch dargestellt werden sollen. Eine zweite Anwendung der Soda ist, Oxyde mit ihr zusammen zu glühen, um zu sehen, ob sie mit derselben zusammenschmelzen oder nicht, wodurch sich die verschiedenen Oxyde von einander unterscheiden. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 45 und die folgenden.)

2) Phosphorsaures Natronammoniak (Phosphorsalz). Dasselbe enthält gewöhnlich eine kleine Einmengung von Chlornatrium, es mag sowohl aus phosphorsaurem Natron und Salmiak, als auch aus dem Urin bereitet worden sein. In den meisten Fällen schadet derselbe bei Löthrohrversuchen nicht; wenn jedoch das Phosphorsalz zur Auffindung von Chlor-, Brom- und Jod-

metallen mit Kupferoxyd angewandt werden soll (S. 410., 416 und 422.), so mufs dasselbe ganz rein von Chlornatrium sein. Man entdeckt die Gegenwart desselben, wenn man zu der Auflösung Salpetersäure und salpetersaure Silberoxydauflösung setzt, durch Erzeugung von Chlorsilber. — Das Phosphorsalz mufs ferner rein von überschüssigem phosphorsauren Natron sein. Man erkennt dies, wenn man es auf Kohle mit der Löthrohrflamme schmilzt, an der nicht klaren Perle nach dem Erkalten, die beim reinen Phosphorsalz vollkommen durchsichtig und farblos ist.

Das Phosphorsalz löst durch's Schmelzen fast alle Substanzen auf, und läfst nur einige wenige von denen, die saure Eigenschaften haben, ungelöst zurück. Es verliert beim Erhitzen das Ammoniak und das Wasser, und wirkt dann durch seinen Gehalt an freier Phosphorsäure. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 54.)

3) Borax. Der käufliche Borax ist in den meisten Fällen rein und kann zu Löthrohruntersuchungen angewendet werden. Er enthält, wenn er aus dem Tinkal bereitet worden ist, eine kleine Menge von einer organischen Materie, weshalb er nach dem Schmelzen eine Perle von graulicher oder schwärzlicher Farbe giebt, welche indessen durch ferneres Schmelzen farblos wird. Der anzuwendende Borax mufs in seiner Auflösung, wenn dieselbe mit Salpetersäure versetzt worden ist, nach Verdünnung mit Wasser, weder durch salpetersaure Silberoxyd-, noch durch Chlorbaryumauflösung getrübt werden. — Der Borax löst beim Schmelzen wohl alle Substanzen auf, wenigstens die oxydirten, sowohl wenn dieselben basisch sind, als auch wie Säuren wirken. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 52.)

Aufser diesen Hauptreagentien bedient man sich noch in einigen Fällen, und nur zur Auffindung gewisser Substanzen, einiger anderer. Diese sind:

1) Borsäure, um durch dieselbe vermittelst Eisen-

drahts die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken (S. 266.).

2) Eine Auflösung von **salpetersaurem Kobaltoxyd**. Man verwahrt sie in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, welcher sich innerhalb der Flasche zu einem langen zugespitzten Glasstabe verlängert, um mit demselben einen Tropfen der Auflösung aus der Flasche zu nehmen und denselben zu Löthrohruntersuchungen anzuwenden. Man gebraucht dieses Reagens vorzüglich nur zur Auffindung der Talkerde (S. 43.) und der Thonerde (S. 48.), so wie auch, doch nicht mit so sicherem Erfolge, zur Entdeckung des Zinkoxyds (S. 74.) und einiger anderer Oxyde.

Die salpetersaure Kobaltauflösung mufs durch Auflösung von reinem Kobaltoxyd in reiner Salpetersäure bereitet worden sein. Freie Säure ist bei den Versuchen nicht hinderlich. Es ist auch in den meisten Fällen gleichgültig, ob die Auflösung Arsenik- oder arsenichte Säure enthält. Besonders rein mufs aber die Auflösung von feuerbeständigen Alkalien sein, und wenn man ein Kobaltoxyd anwendet, das durch Kalihydrat aus seiner Auflösung gefällt worden ist, so mufs dieses mit Sorgfalt ausgewaschen worden sein. Die Auflösung mufs ferner frei von Eisenoxyd und andern Oxyden sein.

Statt der salpetersauren Kobaltauflösung kann auch **oxalsaures Kobaltoxyd** als trocknes Pulver angewandt werden. Man mengt die zu untersuchende Substanz mit etwas Wasser und oxalsaurem Kobaltoxyd. Man mufs indessen in diesem Falle die Substanz anhaltender mit der Löthrohrflamme glühen, als bei Anwendung von salpetersaurer Kobaltauflösung.

3) **Salpetersaure Nickeloxydauflösung**, oder statt derselben **oxalsaures Nickeloxyd** als Pulver, wird zur Unterscheidung des Natrons vom Kali angewendet (S. 8 und 11.). Bei diesen Versuchen ist es noth-

wendig, dafs das Nickel frei von Kobalt sei. Man prüft dasselbe auf die, S. 82., angegebene Weise.

4) Kupferoxyd, am besten durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds bereitet, wird nur zur Entdekkung des Chlors (S. 410.), des Broms (S. 416.) und des Jods (S. 422.) angewandt. Zu diesem Zwecke mufs daher das Oxyd ganz frei von Chlor sein, und das Kupfer mufs zur Bereitung des salpetersauren Salzes in reiner Salpetersäure aufgelöst worden sein.

5) Flufsspath, im gepulverten Zustande, dient zur Entdeckung der schwefelsauren Baryterde (S. 28.), der schwefelsauren Strontianerde (S. 33.) und der schwefelsauren Kalkerde (S. 38.), denn nur diese sind es, welche mit Flufsspath zu einer farblosen Perle zusammenschmelzen können, welche beim Erkalten milchweifs wird. Umgekehrt dient daher auch eine dieser schwefelsauren Erden, besonders schwefelsaure Kalkerde, zur Entdeckung des Flufsspaths.

6) Zinn wird zur Desoxydation höherer Oxydationsstufen zu niedrigeren oder zu Metall angewandt. Man bedient sich am besten der Zinnspähne, wie man sie sich durch Abschneiden von einer Zinnstange, vermittelst eines Messers, verschaffen kann, oder auch des Stanniols.

7) Eisen, als Klaviersaitendraht von No. 7. oder 8., zur Entdeckung der Phosphorsäure (S. 267.).

8) Zweifach schwefelsaures Kali zur Entdeckung der Borsäure in borsauren Salzen (S. 280.), des Broms (S. 415.) und des Jods (S. 421.).

9) Kieselsäure, am besten im fein zertheilten Zustande, wie sie bei der Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien erhalten wird, dient zur Entdeckung von Schwefelsäure (S. 205.) und schwefelhaltiger Substanzen überhaupt.

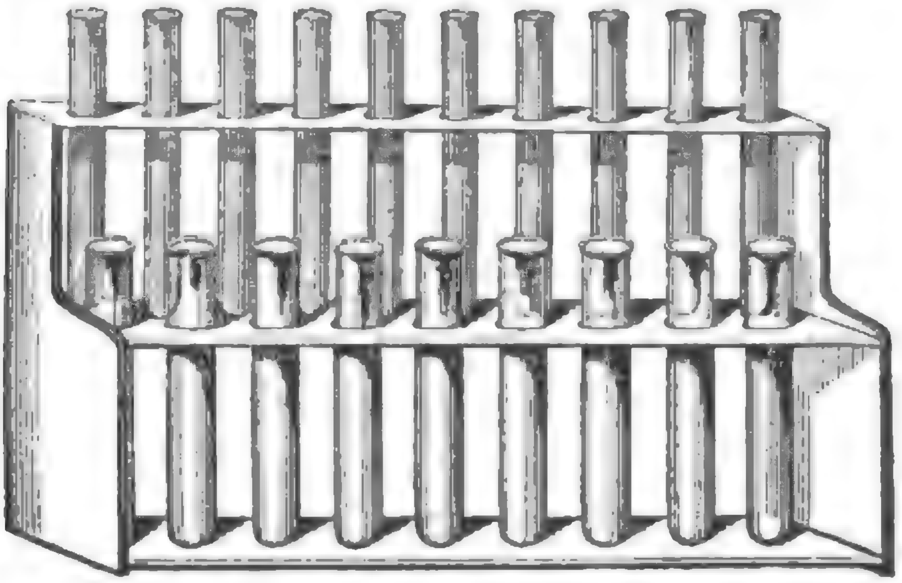
II. *Von den Apparaten.*

Zu den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen sind nur sehr wenige und höchst einfache Apparate nöthig, welche überall leicht angeschafft werden können.

Das Unentbehrlichste bei diesen Untersuchungen auf nassem Wege sind kleine Gläser, in welchen die zu untersuchenden Stoffe aufgelöst, und die Auflösungen mit den verschiedenen Reagentien geprüft werden. Man wählt hierzu bisweilen Gläser von der Form kleiner, nicht weiter Weingläser mit spitzzugehendem Boden; diese können zwar sehr gut stehen und sind auch sehr gut zu gebrauchen, wenn die Auflösungen in der Kälte durch Reagentien zu behandeln sind, es ist jedoch unmöglich, in ihnen eine Flüssigkeit durch die Flamme einer Spirituslampe zu erwärmen, was bei fast allen qualitativen chemischen Untersuchungen vorkommen kann. Zweckmäfsiger ist es, zu diesen Analysen cylindrische Gläser zu wählen, die aus Glasröhren von weifsem Glase leicht gemacht werden können. Man wählt dazu sogenannte Barometerröhren von nicht zu dickem Glase, und theilt diese mit Hülfe einer Sprengkohle in Cylinder, welche doppelt so lang sind, als man die Probiergläser zu haben wünscht. Diese Cylinder erhitzt man nun einzeln in der Mitte durch die Flamme einer Glasbläserlampe, und wenn das Glas weich geworden ist, zieht man die Enden derselben aus einander, so dafs man zwei gleiche Glasröhren erhält, die an dem einen Ende beinahe zugeschmolzen sind; dieses Ende der Röhre wird dann ganz zugeschmolzen und zugleich etwas aufgeblasen, so dafs es halb kugelförmig wird. Den oberen Rand der Gläser kann man noch durch die Flamme der Glasbläserlampe erhitzen und etwas umbiegen, damit die Flüssigkeit in einem solchen Glase sich gut ausgiefsen läfst. Die schicklichste Länge eines solchen Probierglases ist 5 Zoll, die Breite desselben 8 Linien.

In diesen Probiergläsern können die Auflösungen und auch entstandene Niederschläge sehr gut erhitzt und auch gekocht werden; damit aber, wenn unlösliche Substanzen darin mit Flüssigkeiten gekocht werden, kein zu starkes Aufstofsen statt finde, ist es nöthig, dafs der Boden derselben gleichförmig ausgeblasen und nicht von zu dickem Glase sei. Oft findet in diesen Gläsern beim Kochen von Flüssigkeiten, aus denen sich unlösliche Niederschläge abgesetzt haben, ein so starkes Aufstofsen statt, dafs, wie bei Explosionen, ein grofser Theil der kochenden Flüssigkeit und des Niederschlages mit grofser Gewalt herausgeschleudert werden, wodurch man sich bisweilen sehr verletzen kann. Solche Reagensgläser können nur zu Versuchen angewandt werden, bei welchen die Flüssigkeiten nicht erwärmt zu werden brauchen. Immer indessen mufs man beim Kochen die Mündung eines Reagensglases nach einer Richtung halten, in welcher die herausgeschleuderte Flüssigkeit keinen Schaden verursachen kann.

Man gebraucht bei qualitativen Untersuchungen ungefähr 20 solcher Probiergläser, die in einem einfachen Gestell in zwei Reihen aufgestellt werden, wie in beistehendem Holzschnitte. Man stellt in die untere Reihe etwas längere und weitere Gläser als in die obere.



Da die Erscheinungen, welche Reagentien in den Auflösungen der zu untersuchenden Substanzen hervorbringen, sich oft nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit zeigen, so mufs man die mit dem Reagens versetzte Auflösung etwas stehen lassen. Um dann Verwechselungen zu vermeiden, schreibt man die zu den Auflösungen in den Gläsern gesetzten Reagentien auf. Hat man viele qualitative Untersuchungen vorzunehmen, so schafft man sich mehrere Apparate der angeführten Art an.

Es ist gut, einen besonderen Apparat zu Fällungen mit Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu benutzen, da es durchaus nothwendig ist, diese an einem Orte anzustellen, wo ein guter Luftzug ist, damit die schädlichen Dämpfe entweichen können. Diese Vorsicht mufs nie versäumt werden, da der Schwefelwasserstoff nicht allein einen sehr unangenehmen Geruch hat, sondern auch höchst nachtheilig auf die Gesundheit wirken kann. Die Versuche mit andern Reagentien können in einem Zimmer angestellt werden.

Statt dieser Reagensgläser kann man sich zum Kochen von Flüssigkeiten kleiner Kolben bedienen, besonders solcher, die schon auf der Glashütte verfertigt sind. In ihnen findet das explosionsartige Aufstofsen beim Kochen weniger statt. Auch selbst vor der Glasbläserlampe ausgeblasene Kölbchen von dem Volumen jener Reagensgläser sind diesen beim Kochen von Flüssigkeiten vorzuziehen.

Aufser den Probiergläsern gebraucht man noch einige kleine gläserne Trichter, welche in diese passen, und auch Filtrirpapier, um erhaltene Niederschläge zu filtriren, so wie gröfsere und kleinere Bechergläser.

Die übrigen nothwendigen Gefäfse und Instrumente sind folgende: Eine kleine Spirituslampe von Glas mit einem gläsernen Kopfe, so wie auch für manche Fälle, um höhere Hitzgrade hervorzubringen, eine Spirituslampe

mit doppeltem Luftzuge; ferner braucht man einen Streifen Platinblech, einen kleinen dünnen Tiegel von Platin, der ungefähr 2 Loth Wasser fassen kann, mehrere kleine Porcellantiegel von derselben Gröfse, einige kleine Porcellanschalen und Porcellantiegel, einen kleinen Mörser von Agat mit Pistill, mehrere kleine Glasstäbe, eine sogenannte Spritzflasche, einige Entbindungsflaschen, zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäuregas u. s. w., und in einigen Fällen, wenn man nur sehr geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz zur qualitativen Untersuchung sich verschaffen kann, einige Uhrgläser. Kleine Retorten und Vorlagen von Glas sind ebenfalls in einigen Fällen erforderlich. Die Beschreibung dieser Instrumente, die übrigens bei allen chemischen Arbeiten unentbehrlich sind, findet man im Lehrbuche der Chemie von Berzelius, übersetzt von Wöhler, weshalb sie hier füglich übergangen werden kann.

Es ist schon oben, S. 567., angeführt worden, dafs bei den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen die Versuche mit dem Löthrohr unentbehrlich sind. Die Instrumente, welche zu Löthrohrversuchen gebraucht werden, sind in einem oben angeführten Werke von Berzelius umständlich beschrieben worden.

III. *Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen.*

Es soll hier zuerst nur von der qualitativen Analyse der festen unorganischen Substanzen gehandelt werden. Die Anleitung und Untersuchung gasförmiger Körper folgt später weiter unten.

Es ist für einen Anfänger schwer zu bestimmen, mit welchen Mengen bei qualitativen Analysen zu arbeiten sei. Es ist, selbst wenn überflüssig von der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, nicht anzurathen, zu grofse Quantitäten zur Untersuchung anzuwenden, ob-

gleich man in diesem Falle die Arbeit sich dadurch sehr erleichtern kann, dafs man zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der zu untersuchenden Substanz anwenden kann, was nicht angeht, wenn man von derselben nur wenig hat. In jedem Falle mufs man zur Untersuchung nicht mit einem Male die ganze Menge des gegebenen Stoffes anwenden, sondern immer einen Theil zur Sicherheit aufbewahren. Diese Vorsicht mufs, wenn es irgend möglich ist, auch dann nicht versäumt werden, wenn die Quantität des zur Untersuchung angewandten Stoffes sehr gering ist. — Am zweckmäfsigsten für einen Anfänger ist es, zu einer qualitativen Untersuchung eine Menge von ungefähr 3 bis 4 Grammen anzuwenden, wenn Vorrath von der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist.

Man mag indessen gröfsere oder geringere Mengen von der zu untersuchenden Substanz besitzen, so mufs immer zuerst ein sehr kleiner Theil derselben angewandt werden, um zu sehen, ob in ihr nur sogenannte unorganische Substanzen, oder auch organische enthalten sind. Man kann dies auf verschiedene Weise finden. Ein Anfänger thut am besten, wenn er zu diesem Ende eine Menge von einigen Messerspitzen, wenn die Substanz im gepulverten Zustande vorhanden ist, oder von einigen Schrotkörnern, wenn man sie in ganzen Stücken hat, nimmt, und diese in eine Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist und einen Durchmesser von einigen Linien, und eine Länge von ungefähr 3 bis 4 Zoll haben kann, bringt. Das zugeschmolzene Ende dieser Glasröhre kann etwas ausgeblasen sein, doch nur sehr wenig, damit das Glas an dieser Stelle nicht zu dünn ist. Man erhitzt nun das zugeschmolzene Ende, wo auch die zu untersuchende Substanz liegen mufs, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe, indem man die Glasröhre weder senkrecht noch horizontal, sondern sehr schwach geneigt hält. Die organischen Stoffe werden

den durch die Einwirkung des Feuers beim nicht vollständigen Zutritte der Luft meistentheils stark geschwärzt; zugleich bilden sich dann noch, wenn auch nicht immer, doch in den meisten Fällen, die gewöhnlichen Producte der Destillation organischer Substanzen, empyreumatisches Oel und empyreumatisches Wasser. Nur in seltenen Fällen finden bei Gegenwart organischer Substanzen diese Erscheinungen nicht statt. Sind die organischen Substanzen nämlich flüchtiger Natur, so können sie sich bei dieser Gelegenheit bisweilen vollständig verflüchtigen, ohne eine Schwärzung hervorzubringen. Auch selbst, wenn solche flüchtige organische Substanzen mit unorganischen feuerbeständigen gemengt oder verbunden sind, kann dies statt finden. Häufiger indessen wird durch die Gegenwart letzterer die flüchtige organische Substanz auf eine ähnliche Weise, wie die nicht flüchtigen organischen Substanzen, durch die Wärme zersetzt. Dies ist z. B. der Fall, wenn solche organische Säuren, die in ihrem freien wasserhaltigen Zustande sich vollständig und unzersetzt verflüchtigen, mit unorganischen feuerbeständigen Basen verbunden sind.

Man kann zugleich, wenn eine organische Substanz zugegen ist, bei diesem Versuche leicht untersuchen, ob die organische Substanz Stickstoff enthält oder nicht. Zu dem Ende bringt man während des Erhitzens ein befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier in die Mündung der Glasröhre, aber in einer solchen Entfernung von der erhitzten Stelle, dafs das Papier durch die Einwirkung der Hitze nicht zersetzt wird. Ist der Stickstoffgehalt in der organischen Substanz auch nicht bedeutend, so wird doch bei der Zersetzung derselben durch das sich bildende Ammoniak das Lackmuspapier gebläut. Ist der Stickstoffgehalt bedeutend, so werden sich dann auch Nebel an der Mündung der Glasröhre erzeugen, wenn ein mit Chlorwasserstoffsäure benetzter Glasstab daran gehalten wird (S. 19.).

Wenn keine organische Substanzen zugegen sind, so sieht man bei diesem Versuch auch noch, ob Wasser, oder andere flüchtige Stoffe, in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind. Wenn nämlich Wasser zugegen ist, so sammelt sich dies beim Erhitzen der Glasröhre an den kälteren Stellen derselben an; durch einen schmalen Streifen Lackmuspapier, den man in die Glasröhre bringt, so dafs er von dem verdichteten Wasser benetzt wird, kann man dann noch sehen, ob das Wasser sauer oder alkalisch reagirt. Eine alkalische Reaction des Wassers läfst in manchen Fällen auf die Gegenwart des Ammoniaks schliefsen, wenn nicht auf mechanische Weise etwas von der zu untersuchenden Substanz selbst, die auf Lackmuspapier alkalisch reagiren kann, in den oberen Theil der Glasröhre gekommen ist.

Aufser Wasser werden durch die blofse Einwirkung der Hitze besonders ammoniakalische Salze verflüchtigt, wenige indessen unzersetzt, jedoch entsteht dann in den meisten Fällen ein weifses Sublimat, das sich in dem kälteren Theile der Glasröhre absetzt, jedoch meistentheils erst bei der Einwirkung einer stärkeren Hitze, als bei welcher das Wasser verflüchtigt wird. Es ist sehr leicht, sich in dem Sublimate von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen (S. 22.).

Aufser den ammoniakalischen Salzen verflüchtigen sich durch Einwirkung der Hitze Salze, welche Quecksilber enthalten, doch von ihnen nur Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür unzersetzt. In den meisten Fällen wird das Quecksilber aus diesen Salzen reducirt und setzt sich als Metall an die kälteren Theile der Glasröhre ab.

Aber aufser diesen können sich durch die Einwirkung der Hitze Substanzen mannigfaltiger Art, theils im gasförmigen, theils im flüssigen oder festen Zustande, verflüchtigen, wie flüchtige Säuren, Schwefel und einige Schwefelmetalle, Selen und einige Selenmetalle, einige

flüchtige Oxyde, und, aufser Quecksilber, noch einige andere flüchtige Metalle.

Wer in Löthrohruntersuchungen geübt ist, kann diese vorläufigen Versuche, mit Hülfe des Löthrohrs, mit weit kleineren Mengen anstellen. Man bedient sich dazu kleiner Glasröhren von wenigen Linien im Durchmesser, die an einem Ende zugeschmolzen sind, und erhitzt in diesen die Substanz durch eine Spiritusflamme, in welche man mit dem Löthrohre bläst. Man kann hierdurch eine höhere Temperatur hervorbringen, als wenn man bei gröfseren Quantitäten in gröfseren Glasröhren selbst die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anwendet. Man entdeckt die Gegenwart der organischen Substanzen hierbei durch dieselben Erscheinungen, welche oben angeführt worden sind; zugleich aber findet man weit besser die Gegenwart flüchtiger Substanzen, besonders solcher, welche erst bei einer ziemlich hohen Temperatur verflüchtigt werden. In dem folgenden Abschnitt, in welchem eine Anleitung zu Löthrohrversuchen wird gegeben werden, sind die flüchtigen Substanzen, deren Gegenwart sich bei Löthrohruntersuchungen durch ihre Verflüchtigung erkennen läfst, ausführlich angegeben worden, weshalb hier darauf hingewiesen wird.

Bei weniger sorgsamen Untersuchungen erhitzt man häufig eine Substanz, um zu sehen, ob sie organischer Natur ist, oder organische Substanzen enthält, auf Kohle durch die Löthrohrflamme, oder auch selbst auf Platinblech durch die Flamme einer Spirituslampe. In vielen Fällen ist dies auch ganz zweckmäfsig; ein Ungeübter kann indessen auf diese Weise weniger leicht einen geringen Gehalt von organischer Substanz erkennen.

Will man übrigens eine organische Substanz prüfen, ob sie feuerbeständige unorganische Bestandtheile enthält, so ist die Methode die leichteste und zweckmäfsigste, einen kleinen Theil derselben auf Platinblech durch die Flamme einer Spirituslampe oder einer Löthrohröllampe

zu erhitzen, bis sie gänzlich verkohlt ist, und dann die Kohle bei stärkerer Hitze vollständig zu verbrennen, indem man vermittelst des Löthrohrs, die Flamme auf die Rückseite des Platinblechs leitet, wo die verkohlte Substanz liegt. Selbst eine kleine Menge eines unorganischen Bestandtheils, welche als Asche zurückbleibt, kann auf diese Weise in großen Quantitäten von organischen Substanzen leicht erkannt werden. Bisweilen muſs man indessen bei der Einäscherung der Kohle vorsichtig sein, indem nicht unbedeutende Mengen von unorganischen Substanzen, die man gewöhnlich zu den feuerbeständigen zu rechnen pflegt, bei starker Hitze und beim Luftzutritte sich verflüchtigen können, wie z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorblei und einige andere Chlormetalle. — Enthält die Substanz leicht reducirbare Metalloxyde, so wird hierbei oft das Platinblech stark durch das sich reducirende Metall verdorben. In diesem Falle kann man sich Blättchen von einer Glimmerart bedienen, welche bei starker Hitze sich nicht verändert. — Einige organische Substanzen, besonders stickstoffhaltige, welche bei der ersten Einwirkung der Hitze schmelzen, geben eine Kohle, welche sich schwer einäschern läſst. Mit Hülfe des Löthrohrs kann man indessen auf Platinblech die Einäscherung bewirken.

Die unorganischen Substanzen erleiden zwar sehr oft durch die Einwirkung der Hitze wesentliche Veränderungen, auch können sie manchmal dadurch schwarz oder schwärzlich gefärbt werden, theils weil sie eine unwesentliche Beimischung organischer Substanzen enthalten können, theils aber auch durch andere Ursachen; wenn man dann aber zur Gegenprobe eine kleine Menge einer organischen Substanz auf diese Weise erhitzt, so werden die Erscheinungen in den meisten Fällen von so auffallend anderer Natur sein, daſs wohl nur selten ein Zweifel über die wesentliche Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Stoffe nach diesen Versuchen noch übrig bleiben kann. Sollte dies dennoch der Fall sein, so bringe

man in einem kleinen Porcellantiegel etwas salpetersaures Kali zum Schmelzen, und werfe eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in das geschmolzene Salz. Alle organische Stoffe, fast ohne Ausnahme, bringen dadurch eine Verpuffung hervor, was indessen auch bei verbrennlichen unorganischen Substanzen der Fall ist, wie z. B. beim Schwefel, ferner bei den Schwefelmetallen, einigen Metallen und metallähnlichen Körpern im fein zertheilten Zustande. Indessen starke Schwärzung durch die Hitze und Verpuffung durch salpetersaures Kali zugleich findet wohl nur bei organischen Substanzen statt.

Es liegt aufser dem Zwecke dieses Werkes, zu zeigen, wie die organische Substanz zu bestimmen sei, wenn die Anwesenheit einer solchen sich durch den erwähnten Versuch ergeben hat; auch ist die analytische Chemie der organischen Substanzen noch nicht so vollständig bearbeitet worden, dafs die genaue Bestimmung aller derselben in einem Handbuche der analytischen Chemie mit eben derselben Vollständigkeit, wie die Erkennung unorganischer Stoffe, abgehandelt werden kann. Wenn aber die zu untersuchende Verbindung neben organischen Bestandtheilen auch noch unorganische enthält, besonders wenn diese feuerbeständig sind, so können diese, ungeachtet der Anwesenheit der erstern, bestimmt werden.

Durch die Anwesenheit organischer Stoffe, besonders solcher, die in ihrem reinen Zustande sich nicht ohne Zersetzung durch's Erhitzen verflüchtigen lassen, wird das Verhalten vieler unorganischer Stoffe gegen Reagentien mannigfaltig verändert. In der ersten Abtheilung dieses Bandes ist bei dem Verhalten der meisten unorganischen Oxyde bemerkt worden, auf welche Weise ihr Verhalten gegen Reagentien durch Anwesenheit organischer Stoffe verändert wird. Ich mache hier nur darauf aufmerksam, dafs sehr viele Oxyde aus ihren Auflösungen durch Gegenwart organischer Stoffe nicht durch Alkalien gefällt werden können, wenn sie auch bei Abwesenheit dersel-

Digitized by Google

ben vollständig fällbar durch Alkalien sind. Aber wenn auch viele Oxyde durch Reagentien, bei Gegenwart von organischen Substanzen, auf dieselbe Weise erkannt und gefällt werden können, wie es bei Abwesenheit derselben geschieht, so tritt auch noch ein anderer Umstand ein, durch den ihre Gegenwart bei qualitativen Untersuchungen im hohen Grade lästig wird. Sehr viele organische Stoffe, wie z. B. Zucker, Gummi und andere, verhindern das Filtriren und Abscheiden der durch Reagentien gefällten unorganischen Bestandtheile in einem hohen Grade. Es ist z. B. sehr häufig nicht möglich, bei Gegenwart jener organischen Stoffe Schwefelmetalle zu filtriren, die man aus Auflösungen von Metalloxyden durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt hat. Sehr oft bleiben dieselben sehr lange suspendirt, ohne sich zu senken. Dasselbe ist selbst der Fall, wenn schwefelsaure Baryterde, schwefelsaures Bleioxyd und ähnliche Niederschläge aus solchen Auflösungen gefällt werden. Sogar mehrere organische nicht flüchtige Säuren, wie z. B. Weinsteinsäure, können das Filtriren von frisch gefällten Schwefelmetallen erschweren, obgleich lange nicht in dem Grade, wie Zucker, Gummi und andere organische Substanzen.

Man thut daher in den meisten Fällen, wenn die Bestandtheile einer organischen Substanz gefunden werden sollen, die mit organischen Stoffen gemengt oder verbunden ist, am besten, wenn man letztere zerstört. Dies geschieht in den meisten Fällen am leichtesten durch's Verbrennen. Am zweckmäfsigsten verfährt man hierbei, wenn man kleine Mengen der Substanz in einem kleinen Platintiegel, vermittelst der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, erhitzt. Der Tiegel wird hierbei schief gestellt, und der Deckel so auf denselben gelegt, dafs er nur ungefähr $\frac{3}{4}$ von der Oberfläche des Tiegels bedeckt; während des Glühens wird der Zutritt der atmosphärischen Luft dadurch befördert, dafs man einen

dünnen Streifen von unverzinntem Eisenblech in den offenen Rand des Tiegels legt, und mit einem Platindrahte die geglühte Substanz von Zeit zu Zeit umrührt.

Enthält indessen die zu untersuchende Substanz Metalloxyde, die leicht durch Kohle zu Metall reducirt werden, so darf die Verbrennung der organischen Bestandtheile nicht in einem Platintiegel geschehen, weil dieser dadurch ganz würde verdorben werden. Man mufs dann das Verbrennen in einem Porcellantiegel bewirken, was aber oft mit Schwierigkeiten verbunden ist; da in demselben über einer Spirituslampe nicht der Grad der Hitze gegeben werden kann, welcher zur Verbrennung der organischen Substanz nothwendig ist. Bei gröfseren Quantitäten kann man sich oft eines hessischen Tiegels bedienen, um das Verbrennen im Kohlenfeuer zu bewerkstelligen. Bei Gegenwart von leicht reducirbaren Metalloxyden oxydirt man oft die organische Substanz durch Digestion mit Salpetersäure oder Königswasser, wodurch indessen bisweilen andere Materien erzeugt werden, deren Gegenwart nicht minder unangenehm bei chemischen Untersuchungen ist. Dies findet nicht statt, wenn man die organische Substanz durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oxydirt, was sehr oft zweckmäfsiger ist, als das Oxydiren vermittelst Salpetersäure oder Königswasser; nur mufs man dabei mit Vorsicht verfahren, und nicht zu grofse Quantitäten mit einem Male mit salpetersaurem Kali verpuffen. Am besten ist es, die zu oxydirende Substanz mit gepulvertem salpetersauren Kali zu mengen, kleine Quantitäten des Gemenges in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zu schmelzen, und nicht früher von der Mengung in den Tiegel zu schütten, als bis alles in demselben vollständig oxydirt worden ist. Es versteht sich, dafs man bei der ferneren Untersuchung der mit salpetersaurem Kali behandelten Substanz darauf Rücksicht zu nehmen hat, dafs man Kali, Kohlensäure, so wie mehr oder weniger Salpetersäure

und salpetrichte Säure, in die zu untersuchende Substanz gebracht hat.

Ehe im Folgenden Anleitungen zu Untersuchungen auf nassem Wege gegeben werden, soll zuerst eine Anleitung zu Löthrohruntersuchungen vorhergehen.

IV. *Anleitung zu Löthrohruntersuchungen.*

Bei qualitativen analytischen Untersuchungen, besonders solcher Substanzen, die aus ziemlich vielen Bestandtheilen bestehen, ist die Hülfe des Löthrohrs gar nicht zu entbehren, weil man durch dasselbe gewisse Körper, namentlich mehrere Metalloxyde, mit gröfserer Leichtigkeit und Sicherheit auffinden kann, als es auf nassem Wege möglich ist, besonders wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Es ist jedoch nicht anzurathen, besonders nicht für Anfänger, die qualitative Untersuchung einer Substanz, namentlich einer solchen, die aus vielen Bestandtheilen besteht, vermittelst des Löthrohrs allein zu bewerkstelligen. Bei solchen, die einfacher zusammengesetzt sind, ist dies zwar leichter möglich; es ist aber leicht möglich, dafs bei der alleinigen Untersuchung durch das Löthrohr einige Bestandtheile, selbst Hauptbestandtheile, übersehen werden können, weil viele Stoffe keine sehr bemerkbare Erscheinungen zeigen, wenn sie auf trocknem Wege mit der Löthrohrflamme behandelt werden, während andere so starke Reactionen hervorbringen, dafs dadurch oft die übrigen nicht bemerkt werden können.

Wer indessen eine hinlängliche Uebung besitzt, Löthrohrversuche anzustellen, unterwirft, wenn auch nicht alle, doch gewifs die meisten Substanzen erst einer Untersuchung mit dem Löthrohr, und läfst dieser Untersuchung um keinen Bestandtheil zu übersehen, eine Analyse auf nassem Wege folgen. Häufig auch beschränkt man die Analyse nur auf eine Löthrohruntersuchung, wenn man

bei derselben vorzüglich nur die Gegenwart von solchen Substanzen finden will, die sich durch das Löthrohr entdecken lassen. Dies ist sehr häufig der Fall bei Untersuchungen, die nur einen technischen Zweck haben. Diese Gründe sind es, weshalb im Folgenden eine Anleitung gegeben werden soll, wie sich in einer Verbindung durch das Löthrohr die Gegenwart der Bestandtheile auffinden läfst, die durch dasselbe mit Sicherheit erkannt werden können.

Die Kenntnifs von der Form und den Theilen des Löthrohrs, so wie von den Instrumenten, die bei Löthrohrversuchen gebraucht werden, und auch von den Handgriffen, die beim Blasen mit dem Löthrohr und bei allen Löthrohrversuchen angewandt werden, mufs als bekannt vorausgesetzt werden, da man dieses Alles in dem oft erwähnten Werke von Berzelius so vollständig aus einander gesetzt findet, dafs, wie schon oben bemerkt worden ist, auf dasselbe verwiesen werden mufs.

Die ersten Versuche, die zu machen sind, werden mit kleinen Mengen der zu untersuchenden Substanz allein angestellt; nach diesen Versuchen erst löst man die Substanzen in den Flüssen auf. Der Gang, welchen man einzuschlagen hat, wenn die Bestandtheile einer unbekannten Substanz nur durch Löthrohrversuche gefunden werden sollen, ist folgender:

I. Man erhitzt die Substanz in einem kleinen Glaskölbchen, oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, und zwar im Anfange nur durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe, um auf die Weise, wie es S. 576. gezeigt worden ist, zu untersuchen, ob flüchtige Stoffe in derselben, und ob unter ihren Bestandtheilen auch sogenannte organische enthalten sind. Man verstärkt später die Hitze, indem man mit dem Löthrohre durch die Spiritusflamme bläst. Die Substanzen, welche bei diesem Versuche unzersetzt oder zersetzt verflüchtigt werden können, sind vorzüglich folgende:

Wasser. Es kann theils als wesentlicher Bestandtheil, theils auch als Decrepitationswasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein. Es ist leicht, nach einiger Erfahrung, aus der Menge des sich in dem kalten Theile der Glasröhre absetzenden Wassers zu entscheiden, ob dasselbe einen wesentlichen Bestandtheil der Substanz ausmacht, oder ob es nur hygroscopisches Wasser ist. Auch untersucht man, ob das erhaltene Wasser sich gegen Lackmuspapier wie reines Wasser verhält, oder ob es eine Säure, oder ein Alkali enthält; reagirt das Wasser alkalisch, so kann dies nur von Ammoniak herrühren, dessen Gegenwart erkannt wird, wenn bei der Näherung eines Glasstabes, der mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist, weifse Nebel über dem Wasser entstehen.

Flüchtige Säuren von gasförmiger oder flüssiger Form. Die sauren Salze der Säuren, welche im reinen oder wasserhaltigen Zustande flüchtig sind, verlieren, wenn sie in einem Glaskölbchen durch das Löthrohr (vermittelst der Flamme der Spirituslampe) erhitzt werden, den Ueberschufs der Säure, welcher ein befeuchtetes Lackmuspapier, das vorher in den Hals des Kölbchens gesteckt wird, stark röthet. Von den neutralen Salzen dieser flüchtigen Säuren werden nur einige durch's Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt. Dies ist besonders bei vielen neutralen salpetersauren Salzen der Fall, die dann das Glaskölbchen mit einem gelbrothen Gase von salpetrichter Säure anfüllen. Sicherer ist es indessen, die salpetersauren Salze vermittelst zweifach schwefelsauren Kali's auf die Weise, wie es weiter unten wird gezeigt werden, zu behandeln, weil dann alle salpetersaure Salze diese Reaction zeigen. Auch die Säure in den unterschwefelsauren Salzen wird durch's Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt, und kann an der sich entwickelnden schweflichten Säure erkannt werden (S. 209.). — In einigen wenigen Fällen kann auch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen durch blofses Erhitzen aus-

getrieben werden, wenn nämlich die Verbindung zugleich etwas Wasser enthält (S. 430.).

S c h w e f e l und einige S c h w e f e l m e t a l l e. Es kann sich Schwefel aus zu untersuchenden Substanzen sublimiren, wenn er einen Gemengtheil derselben ausmacht, oder wenn diese Schwefelmetalle enthalten, welche durch Erhitzung beim Ausschlusse der Luft einen Theil ihres Schwefels verlieren. Der Schwefel sublimirt in diesen Fällen als Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die bekannte gelbe Farbe des Schwefels erhalten. Die Schwefelmetalle, welche auf diese Weise durch Verlust eines Theils ihres Schwefels sich in niedrigere Schwefelungsstufen verwandeln, sind S. 466. angeführt worden. Aber auch mehrere andere Schwefelmetalle können einen kleinen Antheil Schwefel verlieren, welcher sich in dem kälteren Theile der Glasröhre absetzt, weil beim Erhitzen derselben in der Glasröhre der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht völlig abgehalten werden kann, und der Sauerstoff der Luft einen kleinen Theil des Schwefels aus dem Schwefelmetalle austreibt. — Nur sehr wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich unzersetzt; es sind dies S c h w e f e l q u e c k s i l b e r, das, wenn es nach der Sublimation gerieben wird, eine rothe Farbe erhält, und die Verbindungen des S c h w e f e l s mit dem A r s e n i k, von denen einige von einem Unerfahrenen leicht für Schwefel allein gehalten werden können. Man erkennt in ihnen indessen die Gegenwart des Arseniks auf die Weise, wie es S. 356. gezeigt worden ist.

S e l e n und einige S e l e n m e t a l l e. Selen kann unter denselben Umständen wie der Schwefel sublimirt werden, theils wenn das Selen ein Gemengtheil der Substanz ist, theils auch, wenn sich Selenmetalle darin befinden, die viel Selen enthalten. Es setzt sich in kleiner Menge als röthliches, in gröfserer Menge als schwarzes Sublimat an, das gerieben ein dunkelrothes Pulver giebt, und an den

Kennzeichen, die S. 486. angeführt worden sind, erkannt werden kann. Von den Selenmetallen läfst sich das Selenquecksilber und Selenarsenik verflüchtigen, doch wird letzteres dabei etwas zersetzt.

Flüchtige Metalle. Es sind dies besonders Arsenik, Quecksilber, Cadmium und Tellur, welche alle Metallglanz und eine schwarze oder graue Farbe haben. — Das Arsenik sublimirt sowohl, wenn die zu untersuchende Substanz wesentlich aus Arsenik besteht, als auch aus einigen Arsenikmetallen, die eine grofse Menge Arsenik enthalten, und die sich durch's Erhitzen in eine niedrigere Arsenikstufe verwandeln, oder welche das Arsenik schwach gebunden enthalten. Zu den ersteren gehören höhere Arsenikstufen des Arseniks mit Nikkel (Arseniknickel), des Kobalts (Speisekobalt), des Eisens u. s. w.; zu den letzteren, welche das Arsenik schwach gebunden enthalten, gehören die Verbindungen des Arseniks mit dem Antimon. Auch geben einige arsenichtsaure Salze beim Erhitzen, beim Ausschlufs der Luft, metallisches Arsenik. Das sublimirte metallische Arsenik kann selbst in der kleinsten Menge sicher und leicht erkannt werden (S. 497.). — Quecksilber wird aus den meisten seiner Verbindungen sublimirt, und kann leichter als jedes andere Metall erkannt werden. Ist die Menge desselben gering, so bildet es oft nur ein graues Sublimat, in welchem aber bei Berührung mit einem Glas- oder Holzstäbchen sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. — Cadmium kann aus einigen seiner Legirungen sublimirt werden, und dann an mehreren seiner Eigenschaften, besonders daran erkannt werden, dafs es sich beim Erhitzen an der Luft in braungelbes Oxyd verwandelt (S. 517.). — Tellur ist schwerer zu verflüchtigen; es sublimirt in einem kleinen Glaskölbchen erst bei guter Rothglühhitze, und setzt sich, wie Quecksilber, als kleine metallische Tropfen, die aber fest sind, an die kältern Stellen des Glases an.

Feste flüchtige Oxyde und Säuren. Zu diesen gehören: **Antimonoxyd**, welches erst zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, ehe es als glänzende Krystallnadeln sublimirt; **Tellurichte Säure**, die ein etwas ähnliches Verhalten wie das Antimonoxyd zeigt, doch weit schwerer als dieses sich verflüchtigen läfst, und kein krystallinisches Sublimat bildet (S. 231.); **arsenichte Säure**, welche sehr leicht sublimirt; **Arseniksäure**, die bei einer stärkern Hitze sich in arsenichte Säure und in Sauerstoffgas verwandelt, und dann dasselbe Sublimat wie die arsenichte Säure giebt; **Osmiumsäure**, die sich bei der Erhitzung als weifse Tropfen sublimirt, und dabei einen starken stechenden, höchst unangenehmen Geruch entwickelt (S. 330.).

Flüchtige Salze und flüchtige salzähnliche Verbindungen. Zu den erstern gehören besonders die meisten **Salze des Ammoniaks**, die sich entweder vollständig verflüchtigen, oder, wenn sie an eine feuerbeständige Säure gebunden sind, sich nur theilweise verflüchtigen lassen (S. 21.). Die Ammoniaksalze kann man bei diesen Versuchen ziemlich leicht erkennen und von andern unterscheiden, wenn man sie mit Soda und Wasser auf Platinblech zu einem Brei anreibt, und diesen Brei schwach erhitzt; es verbreitet sich dann ein starker Ammoniakgeruch.

Zu den salzähnlichen Verbindungen gehören besonders: **Quecksilberchlorid**, das bei einer sehr geringen Hitze zuerst schmilzt, und dann sublimirt; **Quecksilberchlorür**, das, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt, und dessen Sublimat, so lange es heifs ist, gelblich ist, aber nach dem gänzlichen Erkalten eine weifse Farbe hat. Beide Chlorverbindungen des Quecksilbers geben, wie überhaupt alle Quecksilberverbindungen, ein Sublimat von Quecksilberkugeln, wenn sie mit Soda gemengt, und dann in einem kleinen Glaskolben erhitzt werden. Aehnlich diesen Chlormetallen verhalten sich die Verbin-

dungen des Quecksilbers mit dem Brom und Jod, nur mit dem Unterschiede, dafs das Quecksilberjodid, welches eine rothe Farbe hat, ein gelbes Sublimat giebt, welches jedoch einen rothen Strich hat.

Wenn auch keine flüchtige Bestandtheile in zu untersuchenden Substanzen entdeckt werden sollen, so ist es doch häufig nöthig, sie in kleinen Glaskölbchen durch die Flamme der Spirituslampe zu erhitzen, wenn die Substanzen stark decrepitiren, da durch das Decrepitiren die weiteren Untersuchungen leicht gestört werden können. Es sind vorzüglich die wasserfreien Salze, welche stark decrepitiren, so wie viele in der Natur vorkommende Mineralien, unter diesen besonders Schwefelmetalle und deren Verbindungen.

In einigen Fällen behandelt man darauf die zu untersuchenden Substanzen in dem kleinen Glaskölbchen mit einigen Reagentien. Dies geschieht, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, wenn man in der Substanz eine Quecksilberverbindung vermuthet. Man mengt sie dann mit einem Ueberschusse von recht trockner Soda, erhitzt sie zuerst durch die blofse Flamme der Spirituslampe, und verstärkt darauf die Hitze, indem man mit dem Löthrohr in die Flamme bläst. Bei Gegenwart einer Quecksilberverbindung zeigt sich dann ein grauer Anflug von sublimirtem Quecksilber. Bisweilen läfst sich dieser im ersten Augenblick nicht gleich für metallisches Quecksilber erkennen; man mufs ihn dann mit einem Stäbchen von Glas oder Holz etwas zusammen bringen, wodurch sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. Enthielt die Verbindung Wasser, oder hat man nicht sehr trockne Soda angewandt, so wird mit dem Quecksilber auch Wasser verflüchtigt, das sich im kältern Theile vom Halse des Kölbchens zu Tropfen verdichtet, und dann in die heifse Kugel herabfliefst, wodurch diese leicht zerspringen kann. Es ist deshalb gut, die Soda kurz vor dem Versuch in einem kleinen Tiegel zu erhitzen, um sie vom

Wasser zu befreien; auch mufs man den Glaskolben möglichst horizontal halten. Besteht die zu untersuchende Substanz aus einer sehr flüchtigen Quecksilberverbindung, wie z. B. aus Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor und Brom, so kann, besonders bei einer unzweckmäfsigen Erhitzung, der gröfste Theil der Verbindung, oder fast die ganze Menge derselben verflüchtigt werden, ehe die Soda zersetzend auf dieselbe einwirkt, so dafs man wenig oder fast gar kein sublimirtes Quecksilber erhält. In diesem Falle ist es besser, eine Soda anzuwenden, die nicht ganz wasserfrei ist, und das Gemenge im Kölbchen nicht langsam, sondern wo möglich plötzlich stark zu erhitzen, doch wird auch hierbei immer ein Theil der Verbindung unzersetzt verflüchtigt. Man kann dies nur dadurch vermeiden, dafs man das Gemenge im Glaskölbchen mit Wasser befeuchtet, und dann vor dem Erhitzen noch etwas stehen läfst, doch mufs man sich in diesem Falle hüten, dafs bei der Erhitzung das Kölbchen nicht zerspringt.

Aufser Soda wendet man bei diesen Versuchen nur noch zweifach schwefelsaures Kali als ein Reagens an; es dient dazu, um in Salzen die darin enthaltenen Säuren zu erkennen, wenn diese beim Schmelzen damit aus ihren Salzen ausgetrieben werden. Besonders gebraucht man es, um die Salpetersäure in allen salpetersauren Salzen zu erkennen. Wenn diese mit zweifach schwefelsaurem Kali gemengt und in einem Glaskölbchen durch die Flamme der Spirituslampe, ohne Hülfe des Löthrohrs, erhitzt werden, so entwickeln sie einen starken, gelbrothen Dampf von salpetrichter Säure. Eben so wird dadurch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen getrieben, die sich dann daran erkennen läfst, dafs sie das Glas am Halse des Kölbchens angreift und trübe macht. Aus Jodverbindungen wird auf diese Weise beim Erhitzen mit zweifach schwefelsaurem Kali violettes Jodgas ausgetrieben, und es setzt sich sublimirtes schwar-

zes Jod in dem kältern Theile des Halses ab, während sich auch zugleich schweflichte Säure entwickelt. Die Bromverbindungen entwickeln, wenn sie auf gleiche Weise mit zweifach schwefelsaurem Kali behandelt werden, etwas Bromgas, dessen Menge aber gewöhnlich so gering ist, dafs auf diese Weise das Brom in Verbindungen nicht sicher erkannt werden kann.

Um in schwefelsauren Salzen, die ein Metalloxyd zur Base haben, die Gegenwart der Schwefelsäure durch's Löthrohr zu finden, erhitzt man in einem Glaskölbchen ein Gemenge aus dem, zuvor entwässerten, Salze und Kohlenpulver durch die Löthrohrflamme, wodurch ein starker Geruch nach schweflichter Säure entsteht (S. 205.).

II. Nachdem man die zu untersuchende Substanz im Glaskölbchen behandelt hat, erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offnen Glasröhre zuerst durch die blofse Flamme der Spirituslampe, und verstärkt dann die Hitze der Flamme durch das Löthrohr. Der Zweck hierbei ist, zu sehen, ob bei dieser Erhitzung beim Zutritt der atmosphärischen Luft flüchtige Körper gebildet werden. Man hat es hierbei in seiner Gewalt, ein stärkeres oder ein schwächeres Strömen von atmosphärischer Luft durch die Glasröhre hervorzubringen. Hält man beim Erhitzen des Körpers die Röhre ganz horizontal, so ist der Luftstrom nur unbedeutend; er ist aber um so stärker, je mehr die Lage der Röhre der senkrechten sich nähert.

Die flüchtigen Stoffe, die durch's Glühen der zu untersuchenden Substanzen beim Zutritt der atmosphärischen Luft gebildet werden, sind theils gasförmig, und können dann durch den Geruch wahrgenommen werden, theils setzen sie sich als Sublimat in dem kältern Theile der Glasröhre an, und zwar nach ihrer gröfseren oder geringeren Flüchtigkeit in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Substanz.

1) Durch den Geruch wahrnehmbare, beim

Rö-

Rösten sich entwickelnde gasförmige Substanzen. Hierzu gehört die schweflichte Säure, die sich bei Gegenwart von Schwefelmetallen bildet (S. 464.). Die kleinste Menge der gebildeten schweflichten Säure kann schon an dem Geruch erkannt werden, wenn die zu untersuchende Substanz in der offnen Glasröhre geglüht wird, während man diese beinahe horizontal hält, und dann unmittelbar nach dem Glühen das obere Ende derselben unter die Nase bringt, wobei die Glasröhre möglichst senkrecht gehalten werden mufs, doch so, dafs nichts von der Probe herausfällt. Auch wird ein befeuchtetes Fernambuckpapier, wenn es in den oberen Theil der Röhre geschoben ist, durch schweflichte Säure gebleicht. Fast alle Schwefelmetalle entwickeln bei dieser Behandlung schweflichte Säure; einige geben aufser schweflichter Säure noch sublimirten Schwefel, besonders solche, die im Glaskölbchen schon einen Theil des Schwefels durch die Erhitzung verlieren; doch ist dies auch abhängig von der mehr oder weniger geneigten Lage der Röhre während des Glühens der Substanz. Bei einigen Schwefelmetallen bilden sich auch noch andere Sublimate, von denen weiter unten die Rede sein wird. Das Schwefelzink und natürliche Schwefelmolybdän entwickeln beim Rösten am schwierigsten schweflichte Säure. Wenn die Verbindungen von Schwefel- und Arsenikmetallen im Glaskölbchen behandelt sind, und dadurch sublimirtes Arsenik verloren haben, so können sie noch beim Rösten in einer offnen Röhre einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln, wie z. B. Arsenikkies. — Durch den Geruch beim Rösten in der Röhre kann ferner noch die Gegenwart des Selens in Selenmetallen gefunden werden. Indessen wird hierbei, besonders bei nicht sehr starker Neigung der Röhre, Selen selbst sublimirt. — Einige Arsenikmetalle geben, in der Röhre geröstet, einen Geruch nach Arsenik, doch nur solche, bei denen aufser arsenichter Säure, bei nicht zu starker Neigung der

Röhre, auch noch Arsenik sublimirt wird. Wenn bei der Röstung der Arsenikmetalle in der Röhre nur arsenichte Säure gebildet wird, so kann kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden.

2) Durch's Rösten in der Röhre sich sublimirende Substanzen. Ist das Sublimat weifs, so besteht es gewöhnlich aus Oxyden, welche theils schon als solche in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, theils sich durch Oxydation von Metallen gebildet haben. Hierher gehören vorzüglich folgende:

Arsenichte Säure. Sie bildet sich beim Rösten von Arsenikmetallen, und setzt sich als weifses Sublimat, das unter der Lupe krystallinisch erscheint, in dem kältern Theile der Glasröhre ab. Die kleinste Menge der sublimirten Säure kann dann auf Arsenik auf die Weise geprüft werden, wie es S. 346. angegeben ist. Bei manchen Arsenikmetallen bildet sich durch Rösten die arsenichte Säure leichter, bei manchen schwerer, und oft erfordert ihre Bildung ein anhaltendes Glühen durch die Löthrohrflamme, wie z. B. beim Glanzkobalt. Bei einigen wenigen Arsenikmetallen erhält man durch's Rösten in der offnen Röhre, aufser arsenichter Säure, wie schon angeführt wurde, auch noch metallisches Arsenik. Aus Schwefelarsenik, oder Substanzen, die Schwefelarsenik enthalten, sublimirt beim Rösten in der offnen Röhre, aufser arsenichter Säure, auch gewöhnlich noch rothes oder auch gelbes Schwefelarsenik, von welchem letzteres, wie schon früher bemerkt wurde, bisweilen von einem Ungeübten für Schwefel selbst gehalten werden kann. Es sublimirt sich Schwefelarsenik, selbst wenn beim Glühen die Röhre sehr geneigt gehalten wird. — Aufserdem kann noch arsenichte Säure beim Glühen in der offnen Röhre aus Substanzen entwickelt werden, die einen grofsen Ueberschufs von arsenichter Säure, oder von Arseniksäure enthalten, oder hauptsächlich aus diesen bestehen.

Antimonoxyd. Es sublimirt beim Rösten von

Antimon, Antimonmetallen, Schwefelantimon und Verbindungen, die Schwefelantimon enthalten, so wie auch, wenn Antimonoxyd, oder Substanzen, die dies enthalten, in der offnen Röhre erhitzt werden. Das sich bildende Sublimat ist weifs und kann durch geringe Hitze von einer Stelle zur andern getrieben werden, was es besonders charakterisirt (S. 185.). In vielen Fällen indessen besteht der Rauch, der durch's Rösten antimonhaltiger Substanzen in der Röhre gebildet wird, nicht aus Antimonoxyd allein, sondern er enthält zugleich antimonichte Säure, die zwar nicht flüchtig ist, aber durch das Glühen, beim Zutritt der Luft, aus dem Antimonoxyd während der Verflüchtigung desselben gebildet wird, und sich ebenfalls als Sublimat oberhalb der untersuchten Substanz in der Röhre absetzt. Ein solches Sublimat, das aus Antimonoxyd und antimonichter Säure besteht, kann daher durch Erhitzung nur zum Theil verflüchtigt werden. Es entsteht besonders beim Rösten von Schwefelantimon, von schwefelantimonhaltigen Substanzen, und von einigen Antimonmetallen, vorzüglich, wenn die Metalle, mit denen das Antimon verbunden ist, leicht oxydirbar sind. Enthalten schwefelantimonhaltige Substanzen Blei, wie z. B. Bournonit, so wird beim Rösten in der Röhre ein weifses Sublimat gebildet, das zum Theil flüchtig, zum Theil nicht flüchtig ist, und aus Antimonoxyd und antimonichtsaurem Bleioxyd besteht.

Tellurichte Säure. Dies Sublimat bildet sich beim Rösten des Tellurs und der Tellurmetalle, so wie beim Erhitzen der tellurichten Säure und einiger Verbindungen derselben, in der offnen Röhre. Die sich verflüchtigende tellurichte Säure bildet einen weifsen Rauch, der aber weit weniger flüchtig als der des Antimonoxyds ist, und sich daher leicht von ihm unterscheiden läfst, indem er bei der Erhitzung nicht fortgejagt werden kann, sondern zu kleinen farblosen Tropfen schmilzt (S. 231.). Enthalten die Tellurmetalle Blei, so bildet sich zwar in

Digitized by Google

grösserer Entfernung von der untersuchten Substanz ein Sublimat von tellurichter Säure, aber in geringerer Entfernung von derselben entsteht dann ein Sublimat von tellurichtsaurem Bleioxyd, welches nicht zu Tropfen schmilzt, und das daher für antimonichte Säure gehalten werden könnte. — Aehnlich der tellurichten Säure verflüchtigt sich beim Zutritt der Luft Chlorblei, das auch, wenn es erhitzt wird, wie tellurichte Säure, zu Tropfen schmilzt.

Wismuthoxyd. Es bildet sich beim Oxydiren in der Röhre von Schwefelwismuth und Wismuthmetallen, aber fast gar nicht beim Oxydiren von Wismuth. Das Sublimat schmilzt, wenn es erhitzt wird, nicht zu farblosen, sondern zu braunen und gelblichen Tropfen, wodurch es sich vom Sublimate der tellurichten Säure unterscheidet. Auch umgiebt sich eine Substanz, die Wismuth enthält, beim Glühen in der Röhre mit geschmolzenem Wismuthoxyd von dunkelgelber Farbe, die beim Abkühlen heller wird. Hierdurch kann das Wismuth von mehreren anderen Metallen leicht unterschieden werden; schwieriger aber läfst es sich dadurch vom Blei unterscheiden, dessen Verbindungen, wenn sie auf dieselbe Weise in der offnen Röhre behandelt werden, sich ebenfalls mit einem gelben geschmolzenen Oxyde umgeben, dessen Farbe jedoch nach der Abkühlung noch blässer ist, als die des geschmolzenen Wismuthoxydes. Uebrigens können beide Metalle in ihren Verbindungen auf eine weiter unten anzuführende Methode leicht von einander unterschieden werden.

Andere Metalle, als Arsenik, Tellur, Antimon und Wismuth, geben, nur wenn gewisse Verbindungen derselben in der offnen Röhre erhitzt werden, weifse Sublimate. Zu diesen metallischen Verbindungen gehören: Schwefelblei und Selenblei, die weifse Sublimate von schwefelsaurem und selenichtsaurem Bleioxyd geben, die bei Erhitzung grau werden und geschmolzen werden können; so wie überhaupt, wie schon bei mehreren Ge-

Digitized by Google

legenheiten oben bemerkt worden ist, Blei in Verbindung mit Metallen oder anderen Substanzen Sublimate beim Erhitzen in der Röhre bildet, wenn diese Metalle durch die Oxydation flüchtige Säuren oder Oxyde bilden; Schwefelzinn, das einen dicken weifsen Rauch von Zinnoxyd, der durch's Erhitzen nicht verflüchtigt werden kann, giebt; Molybdänsäure, die, in einer offenen Röhre erhitzt, theils als weifses pulvriges Sublimat, theils als glänzende, schwach gelbliche Krystalle sich verflüchtigt, während Schwefelmolybdän, auf gleiche Weise erhitzt, kein Sublimat, sondern nur schweflichte Säure giebt.

Sublimate von nicht weifser Farbe werden durch Oxydation in einer offenen Röhre nicht gebildet, wohl aber können gefärbte Substanzen, die auch beim Ausschlusse der Luft beim Erhitzen im Glaskölbchen sublimirt werden, leichter noch in einer offenen Glasröhre verflüchtigt werden. Die meisten Quecksilberverbindungen geben beim Erhitzen in der offenen Röhre ein Sublimat von Quecksilber; Schwefelquecksilber verflüchtigt sich theils unzersetzt, theils giebt es ebenfalls metallisches Quecksilber, von welchem letzteres, da es flüchtiger als jenes ist, sich weiter von der erhitzten Stelle absetzt. Die Chlorverbindungen des Quecksilbers sublimiren sich in der offenen Röhre unzersetzt.

Wie die Fluormetalle durch Erhitzung in einer offenen Glasröhre mit und ohne Phosphorsalz erkannt werden können, ist oben, S. 428., beschrieben worden.

III. Wenn man die Substanz im Glaskölbchen und in der offenen Röhre geprüft hat, wird ein anderer Theil derselben für sich in der Flamme des Löthrohrs erhitzt. Man beabsichtigt hierbei, sowohl die Schmelzbarkeit der Substanzen zu untersuchen, als auch die Farbenveränderungen zu beobachten, welche einige Substanzen erhalten, oder der Löthrohrflamme beim Erhitzen in derselben mittheilen, und endlich auch zu sehen, welche Veränderungen die oxydirende, und welche Veränderungen

die reducirende Löthrohrflamme auf die Substanzen ausübt. Nach den verschiedenen Zwecken, die man bei dieser Untersuchung hat, erhitzt man die Substanz in der Löthrohrflamme entweder auf Kohle, oder zwischen der Zange mit Platinspitzen, oder auf Platindraht.

1) Um die Schmelzbarkeit der Substanzen durch die Löthrohrflamme zu untersuchen, legt man diese, wenn sie aus Metallen oder aus leicht reducirbaren Metalloxyden bestehen, oder überhaupt Bestandtheile enthalten, die in der Hitze das Platin angreifen, auf Kohle, und leitet den heifsesten Punkt der Löthrohrflamme auf sie. Besteht indessen die Substanz aus Bestandtheilen, welche in der Hitze das Platin nicht angreifen können, so nimmt man einen kleinen Splitter davon, wenn die Substanz eine feste Masse bildet, und setzt diesen in der Zange mit Platinspitzen dem heifsesten Punkte der Löthrohrflamme aus. Dies kann besonders bei kieselsäurehaltigen Substanzen, oder anderen Mineralien geschehen, die fast alle aus denselben Bestandtheilen, aber in sehr verschiedenen relativen Verhältnissen, bestehen, und dann sehr häufig vorzüglich durch ihre verschiedene Schmelzbarkeit in der Löthrohrflamme von einander unterschieden werden können. Besteht die zu untersuchende Substanz aus kleinen Körnern, so legt man ein Korn auf Kohle, und leitet dann die Löthrohrflamme darauf. Pulverförmige Substanzen knetet man mit Speichel zu einem Brei, und erhitzt etwas davon auf Kohle durch die Löthrohrflamme, wobei es manchmal schwer ist, die pulverförmige Substanz, wenn sie unschmelzbar oder schwerschmelzbar ist, durch den Luftstrom des Löthrohrs nicht fortzublasen.

Die meisten Metalle schmelzen in der Löthrohrflamme, und werden dann, aufser den sogenannten edlen Metallen, alle durch die äufsere Flamme oxydirt. Von den edlen Metallen schmelzen vor dem Löthrohre Gold und Silber, ohne dadurch verändert zu werden: unschmelzbar vor dem Löthrohre sind Platin, Iridium.

Digitized by Google

Palladium und Rhodium, und auch Osmium, das indessen in der äufseren Flamme sich zu Osmiumsäure oxydirt und als solche sich verflüchtigt. Von den übrigen Metallen, deren Oxyde durch die innere Flamme, besonders mit Hülfe von Soda, reducirt werden können, sind in der Löthrohrflamme folgende unschmelzbar: Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt und Eisen. Unter den nicht genannten giebt es zwar noch mehrere unschmelzbare, doch kann man diese durch das Löthrohr nicht im metallischen Zustande erhalten.

Die Schwefelmetalle schmelzen meistentheils bei der Behandlung vor dem Löthrohre auf Kohle; dies geschieht oft auch, wenn die Metalle derselben im oxydirten Zustande nicht schmelzbar sind. Viele von ihnen werden aber sehr bald dabei oxydirt, entwickeln, wie beim Erhitzen in einer offenen Röhre, einen Geruch nach schweflichter Säure, und verwandeln sich in Oxyde (S. 464.).

Von den reinen Metalloxyden sind die meisten unschmelzbar. Mehrere von diesen werden indessen durch die äufsere Flamme höher oxydirt, und durch die innere Flamme in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, oder oft auch zu Metall reducirt. Die unschmelzbaren Oxyde sind: Baryterde und Strontianerde, deren Hydrate und Verbindungen mit Kohlensäure schmelzbar sind, aber beim Erhitzen auf Kohle sich in reine Erden verwandeln, und dann unschmelzbare Massen bilden; ferner Kalkerde, welche beim Erhitzen stark leuchtet, Talkerde, Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde, welche letztere besonders stark beim Erhitzen leuchtet, Kieselsäure, Wolframsäure, Chromoxyd, antimonichte Säure, welche indessen in der inneren Flamme zu flüchtigem Oxyd reducirt wird, Tantalsäure, Titansäure, Uranoxydul, Uranoxyd, das durch die Löthrohrflamme zu Oxydul reducirt wird, Ceroxydul, das durch Erhitzen in Oxyd verwandelt wird, Ceroxyd, Manganoxyd, das durch starkes Er-

hitzen einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Zinkoxyd, welches durch die innere Flamme reducirt und deshalb verflüchtigt wird, Cadmiumoxyd, das ebenfalls durch die innere Flamme reducirt und verflüchtigt wird, Eisenoxyd, das in der inneren Flamme einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinnoxyd, das in der inneren Flamme reducirt werden kann. — Folgende wenige Oxyde sind hingegen im reinen Zustande durch die Löthrohrflamme schmelzbar: Antimonoxyd, das nach dem Schmelzen sich leicht verflüchtigt, Wismuthoxyd und Bleioxyd, welche beide leicht zu Metall reducirt werden, und Kupferoxyd.

Sehr wichtig ist die Untersuchung auf die Schmelzbarkeit bei den kieselsauren Verbindungen, die in der Natur vorkommen, so wie auch bei anderen Mineralien, da gerade die, welche vorzüglich nur aus sogenannten Erden bestehen und nicht viel von eigentlichen Metalloxyden enthalten, nur hierdurch besonders vermittelst des Löthrohrs von einander unterschieden werden. Um die Schmelzbarkeit der Mineralien zu prüfen, legt man am besten einen Splitter davon in die Zange mit Platinspitzen, und erhitzt ihn in der Löthrohrflamme. Von den am häufigsten vorkommenden Mineralien sind darin folgende ganz unschmelzbar: Quarz, Corund, feuerfeste Thone, Thonerde- und Talkerdehydrat, schwefelsaure Thonerde, kohlensaure Kalkerde und Talkerde, so wie kohlensaures Zinkoxyd, Spinell, Pleonast, Gahnit, Olivin, Cerit, Zircon, Cyanit, Phenakit, Leucit, Talk, Pyrophyllit, Apatit, Gehlenit, Anthophyllit, Staurotid, die Turmaline, welche Lithion, oder auch selbst Natron enthalten, Allophan, Cymophan, Gadolinit, der durch's Erhitzen eine Feuererscheinung zeigt, Zinnstein, Rutil, Titaneisen, Chromeisen, die in der Natur vorkommenden Oxyde des Eisens, Uranpecherz, Tantalit, Yttrotantal, Türkis, Dioptas, Chondrodit,

Digitized by Google

Topas. — Sehr schwer oder nur an den Kanten schmelzbar sind vorzüglich folgende: Feldspath, Albit, Petalit, Labrador, Anorthit, Nephelin, Tafelspath, die Pyroxene, welche viel Talkerde enthalten, Meerschaum, Speckstein, Glimmer (einige Arten, besonders die, welche im Granite vorkommen), Serpentin, Epidot, der durch die erste Einwirkung der Hitze aufschwillt, Dichroit, Smaragd, Euklas, der durch die Hitze zuerst anschwillt, Titanit, Sodalith, Schwerstein, Schwerspath, Coelestin, Gyps, Flufsspath. — Schmelzbar sind: die Zeolithe, von denen die meisten bei der ersten Einwirkung der Hitze sich aufblähen, Spodumen, der sich ebenfalls aufbläht, Mejonit, der vor dem Schmelzen schäumt, Elaeolith, Amphibol, von denen die meisten während des Schmelzens kochen, die Pyroxene, welche kein Uebermaafs von Talkerde enthalten, Idocras, der unter Aufblähung schmilzt, Granat, Cerin, Orthit, der unter Kochen schmilzt, Wolfram, Boracit, Hydroboracit, Datholith, Botryolith, Kryolith, Glimmer (mehrere Arten, besonders die, welche Lithion enthalten), die Turmaline, welche Kali enthalten, und Axinit, welche letztere unter Aufblähung schmelzen, Amblygonit, Lasurstein, Hauyn, Nosian, Eudialyt, Pyrosmalith.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen und salzartigen Verbindungen schmelzen zwar die meisten, wenn man sie auf Kohle der Löthrohrflamme aussetzt, doch werden sie dabei oft von der Kohle zersetzt, und hinterlassen die Base, wenn diese im reinen Zustande unschmelzbar ist, auf der Kohle. Die alkalischen Salze ziehen sich nach dem Schmelzen entweder in die Kohle, oder bilden Perlen.

Von den unlöslichen Salzen schmelzen mehrere zu Perlen, die beim Erkalten krystallisiren. Am auffallendsten geschieht dies beim phosphorsauren Bleioxyd, wodurch dasselbe leicht erkannt werden kann (S. 258.).

Digitized by Google

2) Die Farbenveränderungen, welche die Substanzen durch die Einwirkung der Hitze erleiden, entstehen meistentheils dadurch, dafs sie zersetzt werden, und dann Körper von einer anderen Farbe bilden. Einige Substanzen erhalten indessen, ohne in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden, in der Hitze eine andere Farbe, als sie in der gewöhnlichen Temperatur besitzen; allmählig verlieren sie dann beim Erkalten die erhaltene Farbe, und nach dem völligen Erkalten sehen sie wieder so aus, wie vor der Erhitzung. Dies giebt ein sicheres Erkennungsmittel für gewisse Substanzen ab. Zu diesen gehören besonders folgende: Zinkoxyd und Titansäure, welche bei der gewöhnlichen Temperatur eine weifse, bei erhöhter Temperatur eine citronengelbe Farbe haben, was bei sehr vielen Substanzen von weifser Farbe, nur nicht in dem Grade, wie bei diesen beiden, der Fall ist; Mennige, Quecksilberoxyd, chromsaures Bleioxyd und einige andere chromsaure Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur roth oder gelb sind, bei einer erhöhten, welche indessen noch nicht so grofs ist, dafs sie dadurch zersetzt werden könnten, eine schwarze Farbe haben. Bei vielen Substanzen wird die Farbe, die sie in gewöhnlicher Temperatur haben, durch's Erhitzen dunkler, wie beim Bleioxyd und Wismuthoxyd.

3) Durch die Farbenveränderungen, welche gewisse Substanzen der Löthrohrflamme mittheilen, kann oft die Gegenwart mancher Körper entdeckt werden. Es ist schon oben, S. 7., 12 und 17., gezeigt worden, wie gut sich die Gegenwart von Alkalien in Salzen dadurch finden läfst. Eine Färbung der Löthrohrflamme wird ferner bemerkt, wenn dieselbe auf Substanzen geleitet wird, welche Strontianerde (S. 33.) und Kalkerde (S. 38.) enthalten, so wie, wenn phosphorsaure Verbindungen mit Schwefelsäure befeuchtet (S. 267.), und borsaure Verbindungen auf die

Weise, wie es S. 280. gezeigt wurde, der Löthrohrflamme ausgesetzt werden. Es entstehen auch noch Färbungen der Löthrohrflamme, wenn man gewisse Substanzen mit Reagentien durch sie erhitzt.

4) Die Zersetzungen, welche einige Substanzen durch die äufsere, so wie durch die innere Flamme erleiden, bestehen vorzüglich darin, dafs sie in der äufseren Flamme oxydirt, und die oxydirten Körper in der inneren Flamme wieder reducirt werden. Die Veränderungen, welche durch die äufsere Flamme hervorgebracht werden, gleichen in den meisten Fällen denen, welche die Körper beim Erhitzen in der offenen Glasröhre erleiden. Man oxydirt indessen häufig Substanzen in der äufseren Flamme auf Kohle, um sie nach dieser Zersetzung besser mit Reagentien behandeln zu können. So werden z. B. Schwefelmetalle und Arsenikmetalle in der äufseren Flamme auf Kohle geröstet, um den Schwefel und das Arsenik als schweflichte und arsenichte Säure von den gebildeten Oxyden zu trennen, was bei den Schwefelmetallen vollständiger gelingt, als bei den Arsenikmetallen. — Die Reduction, welche Substanzen in der inneren Flamme erleiden, geschieht in fast allen Fällen leichter und besser, wenn die Substanz mit Soda gemengt, und dann durch die Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt wird. Das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei diesem Verfahren wird weiter unten angeführt werden.

IV. Wenn man die Substanzen im Glaskölbchen und in der offenen Röhre, so wie für sich der Einwirkung der Hitze ausgesetzt hat, behandelt man sie mit den drei Reagentien, welche vorzugsweise bei Löthrohruntersuchungen angewandt werden, der Soda, dem Phosphorsalz und dem Borax. Dies geschieht in den meisten Fällen auf Kohle und auch wohl auf Platindraht; in sehr wenigen Fällen gebraucht man dazu ein Platinblech.

Digitized by Google

1) **Behandlung der Substanzen mit Soda.** Einige Substanzen geben, wenn sie auf Kohle mit Soda geschmolzen werden, eine Perle, und für diese Substanzen ist dies ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Andere Substanzen lassen sich mit Soda in der äufseren Flamme nur auf Platindraht zusammenschmelzen, und zwar ist dies besonders bei denen der Fall, welche gegen Natron sich wie eine Säure verhalten. Viele Oxyde werden durch Behandlung mit Soda in der inneren Flamme auf Kohle weit leichter reducirt, als dies durch Erhitzen in der inneren Flamme allein geschieht, und diese Oxyde lassen sich dann leicht erkennen, wenn sie auf diese Weise in Metalle verwandelt werden. Auf mehrere Stoffe hat endlich Soda gar keine Wirkung, indem diese weder von derselben auf Kohle reducirt werden, noch mit derselben auf Platindraht zusammenschmelzen; es sind dies besonders die Erden und einige wenige der sogenannten eigentlichen Metalloxyde.

a) **Substanzen, welche mit Soda auf Kohle zu einer Perle geschmolzen werden können,** giebt es nur sehr wenige. Eine klare, farblose Perle wird nur durch Soda mit **Kieselsäure** gebildet, für welche dies ein sehr charakteristisches Kennzeichen ist, wie dies schon oben, S. 287., bemerkt worden ist. Aber nicht blofs reine Kieselsäure, sondern auch die Silicate, welche viel Kieselerde enthalten, können mit Soda noch zu einem Glase auf Kohle zusammengeschmolzen werden (S. 287.), weil das kieselsaure Natron eine gewisse Menge von den Basen aufzulösen vermag, welche die Soda aus dem Silicate abgeschieden hatte. Die Perle, welche hierdurch entsteht, ist indessen nicht immer klar und durchsichtig, sondern wird durch mehrere Metalloxyde gefärbt. Es ist das Zusammenschmelzen zu einer Perle mit Soda ein wichtiges Unterscheidungszeichen bei den in der Natur vorkommenden Silicaten. Von den häufiger vorkommenden kieselsauren Verbindungen schmelzen folgende mit

Digitized by Google

Soda zu einem klaren Glase zusammen: Quarz, Feldspath, Albit, Petalit, Spodumen, Leucit, Labrador, Mejonit, Anorthit, Smaragd, die Zeolithe im Allgemeinen und die feuerfesten Thone. Folgende Silicate schmelzen zwar ebenfalls mit Soda zu einer Perle, welche indessen nicht farblos und klar, sondern meistentheils durch Metalloxyde gefärbt ist: Dioptas, Achmit, Lievrit, Helvin, Axinit, so wie mehrere Arten von Granat und Idocras.

Aufser Kieselsäure ist es besonders noch die Titansäure, welche auf Kohle mit Soda zusammengeschmolzen werden kann; das Glas ist aber undurchsichtig und weifsgrau (S. 297.). — Die übrigen Substanzen werden entweder von der Soda gar nicht angegriffen, und bleiben dann auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht, oder sie gehen mit der Soda gemeinschaftlich in die Kohle und werden reducirt.

b) Substanzen, welche auf Platindraht mit Soda in der äufseren Löthrohrflamme zusammengeschmolzen werden können, sind: Kieselsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, antimonichte Säure, Chromoxyd, tellurichte Säure, Titansäure, so wie die Oxyde des Mangans. Letztere lösen sich zwar nur in geringer Menge in Soda auf, doch erhält diese schon durch die kleinsten Quantitäten derselben eine grüne Farbe, wodurch das Mangan leicht erkannt werden kann (S. 66.); die Färbung ist jedoch besser auf Platinblech als auf Platindraht zu sehen. Ferner gehören hierher: Kobaltoxyd, das indessen auch nur in geringer Menge aufgelöst wird, Bleioxyd und Kupferoxyd.

c) Substanzen, welche durch Soda in der innern Löthrohrflamme auf Kohle reducirt werden. Einige dieser Oxyde reduciren sich dabei zu Metall, das durch längeres Erhitzen mit der innern Flamme zum Theil oder ganz verflüchtigt werden kann, während

Digitized by Google

des Verflüchtigens sich wieder oxydirt, und als Oxyd einen Beschlag auf der Kohle bildet, in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Stelle, wo die mit Soda gemengte Substanz erhitzt wurde. Andere reducirbare Oxyde, deren Metalle nicht flüchtig sind, werden reducirt, ohne dafs sich ein solcher Beschlag bildet; das reducirte Metall kann dann durch Pulverisirung des Theils der Kohle, wo die Reduction geschah, und Abschlämmung der Kohle erhalten, und dann leicht erkannt werden. Oft können, wie schon oben bemerkt wurde, einige Oxyde durch die blofse innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle zu Metall reducirt werden, aber immer geschieht auch in diesem Falle die Reduction leichter und sicherer, wenn Soda zugleich mit angewandt wird: die meisten reducirbaren Oxyde werden aber nur mit Hülfe von Soda reducirt. Nach der Mengung mit Soda können übrigens auch fast alle Verbindungen der reducirbaren Oxyde durch die Löthrohrflamme reducirt werden, was durch die innere Flamme allein nur selten geschieht, selbst wenn das Oxyd der Verbindung *im reinen* Zustande sich durch die innere Löthrohrflamme leicht reduciren läfst. Auch die Verbindungen der *Metalle* der reducirbaren Oxyde mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod werden mit Hülfe der Soda auf Kohle zu Metallen reducirt, was ohne Soda durch die Löthrohrflamme allein nicht geschieht; es ist indessen gut, in vielen Fällen die Schwefel- und Selenmetalle in der äufsern Flamme auf Kohle zu rösten, ehe man sie vermittelst Soda reducirt. Gut aber müssen die Arsenikmetalle geröstet werden, wenn die Metalle vom Arsenik getrennt, oxydirt, und dann durch Soda reducirt werden sollen. — Besonders aber ist auch die Anwendung der Soda durchaus nothwendig, wenn leicht reducirbare Metalloxyde in *ihren* Verbindungen mit unorganischen Säuren zu Metall reducirt werden sollen. Es ist z. B. in vielen Fällen gar

Digitized by Google

nicht möglich aus schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren und anderen Metalloxydsalzen die Metalle ohne Zusatz von Soda zu reduciren, weil durch die bloſse Anwendung der innern Flamme, statt reiner Metalle, Schwefel-, Phosphor- und Arsenikmetalle entstehen. Es ist deshalb Anfängern in Löthrohruntersuchungen nicht genug der Gebrauch der Soda bei der Reduction der Metalloxyde, wenn diese aus Verbindungen mit andern Substanzen reducirt werden sollen, zu empfehlen.

Oxyde, oder Verbindungen derselben, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden können, deren Metalle aber flüchtig sind, und deshalb einen Beschlag auf die Kohle absetzen. Hierzu gehören folgende: Die Oxyde des Antimons; das reducirte Metall ist spröde, raucht stark bei längerem Erhitzen, und giebt einen weiſsen Beschlag; tellurichte Säure, die einen weiſsen Beschlag giebt und die Löthrohrflamme blau färbt; Zinkoxyd, welches, ohne daſs sichtbares metallisches Zink sich bildet, einen weiſsen Beschlag giebt, der, so lange er heiſs ist, eine gelbliche Farbe hat, beim Erkalten aber weiſs wird; wenn die Spitze der äuſseren Löthrohrflamme auf den Beschlag gerichtet wird, bleibt er unverändert, wenn aber die innere Flamme auf ihn gerichtet wird, so verschwindet er; Cadmiumoxyd, welches, ohne sichtbares Metall zu geben, einen braunrothen Beschlag giebt, dessen Farbe erst beim Erkalten richtig erkannt werden kann; Wismuthoxyd, welches sich leicht zu metallischen Körnern reduciren läſst, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind; bei fortgesetztem Blasen bildet sich ein dunkelgelber Beschlag auf der Kohle; Bleioxyd, das sich ebenfalls leicht zu metallischen Körnern reduciren läſst, und bei längerem Blasen einen gelben Beschlag, der Aehnlichkeit mit dem des Wismuths hat, auf der Kohle bildet; man kann in-

Digitized by Google

dessen das reducirte Blei vom Wismuth dadurch unterscheiden, dafs die reducirten Körner sich durch den Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind.

Oxyde und Verbindungen von Oxyden, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden, deren Metalle aber nicht flüchtig sind, und deshalb keinen Beschlag auf die Kohle absetzen. Zu diesen gehören folgende: Molybdänsäure, Wolframsäure, die Oxyde des Eisens, Kobaltoxyd, Nikkeloxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd; ferner Silberoxyd und die Oxyde der sogenannten edlen Metalle überhaupt, welche indessen schon durch die blofse Hitze reducirt werden.

Wenn mehrere reducirbare Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz enthalten sind, so erhält man oft Legirungen; in einigen Fällen erhält man indessen auch die reducirten Metalle einzeln. Dies letztere ist besonders der Fall, wenn in einer Substanz Kupferoxyd und Eisenoxyd enthalten sind.

Durch Behandlung vermittelst Soda auf Kohle kann noch auf eine sehr unzweideutige Art Arsenik, selbst auch die kleinste Spur davon, in arsenichtsauren und in arseniksauren Salzen entdeckt werden, indem diese zu Arsenik reducirt werden, wovon die kleinsten Mengen durch den Geruch erkannt werden (S. 338 und S. 345.). Ferner kann dadurch der Schwefel in Schwefelmetallen und in schwefelsauren Salzen, so wie das Selen in Selenmetallen, in selensauren und selenichtsauren Salzen entdeckt werden, und zwar nicht nur durch Soda allein, sondern auch vermittelst eines Glases aus Soda und Kieselsäure (S. 465., 205., 469 und 222.).

d) Substanzen, welche durch Soda weder auf Platindraht, noch auf Kohle angegriffen werden. Es sind dies vorzüglich folgende: die Oxyde

des

des Urans, des Ceriums, die Tantalsäure, Zirconerde, Thorerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, so wie die Alkalien, welche letztere sich beim Erhitzen in die Kohle einziehen. Die Salze der Alkalien kann man von denen der Erden durch Soda unterscheiden, wenn man sie damit auf Kohle schmilzt; die Erden der Erdsalze bleiben auf der Kohle zurück, während die Alkalien von der Kohle eingezogen werden.

2) Behandlung der Substanzen mit Phosphorsalz. Das Phosphorsalz verwandelt sich durch Schmelzen vermittelst der Löthrohrflamme in zweifach phosphorsaures Natron, das durch seine überschüssige Säure fast alle Substanzen auflöst. Es ist fast nur die Kieselsäure, welche beim Schmelzen in Phosphorsalz unlöslich ist, oder nur in sehr geringer Menge von demselben aufgelöst wird, wodurch, wie es schon S. 287. angeführt wurde, die Kieselsäure in ihren Verbindungen sehr gut erkannt werden kann. Auch Zinnoxyd ist nur in geringer Menge darin löslich, worauf zum Theil die Anwendung des metallischen Zinnes zu Reductionen beruht.

Man behandelt die Substanzen mit Phosphorsalz gewöhnlich auf Kohle, seltener auf Platindraht, und läfst dann sowohl die äufsere, als auch die innere Flamme darauf wirken. In vielen Fällen werden durch beide Flammen verschiedene Erscheinungen hervorgebracht, besonders wenn Metalloxyde der Löthrohrflamme unterworfen werden, die leicht höher oder niedriger oxydirt werden können. Die äufsere Flamme des Löthrohrs oxydirt die Substanzen, und verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere; die innere Flamme hingegen verwandelt die höhern Oxydationsstufen in niedrigere, oder reducirt sie zu Metall. Wenn man die Substanzen mit Phosphorsalz in der innern Flamme behandelt und mit Blasen aufgehört hat, mufs die Perle sehr schnell erkal-

tet werden. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man vermittelst des Löthrohrs einen kalten Luftstrom auf sie bläst. Bei allmähligem Erkalten findet oft eine geringe Oxydation wieder statt. — Die Reactionen, welche durch Reduction bewirkt werden, können sehr oft leichter als durch langes Blasen mit der innern Löthrohrflamme dadurch hervorgebracht werden, dafs man zu der noch heifsen geschmolzenen Perle ein sehr kleines Stück metallischen Zinns setzt, und dann die Perle auf einen kurzen Augenblick noch einmal erhitzt. — Die Oxyde, welche nur schwer reducirt und nicht in eine andere Oxydationsstufe verwandelt werden können, zeigen in beiden Flammen gewöhnlich dieselben Erscheinungen.

Die meisten Oxyde geben mit Phosphorsalz farblose Perlen, wenn sie in demselben aufgelöst werden; wenn aber eine grofse Menge davon angewandt worden ist, so wird dadurch die Perle nach dem Erkalten sehr oft emailweifs. Viele Metalloxyde geben aber auch, wenn sie mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen werden, eine gefärbte Perle, und für diese besonders ist das Phosphorsalz ein vortreffliches Reagens. Die Farbe dieser Perlen ist sehr häufig verschieden, wenn sie in der äufsern oder der innern Flamme behandelt worden sind. Wenn viel von einer solchen Substanz vom Phosphorsalz aufgelöst worden ist, so ist die Farbe der Perle oft so dunkel, dafs sie nicht gut erkannt werden kann; sie mufs dann, wenn sie noch heifs und flüssig ist, durch die Schenkel einer Zange platt gedrückt werden, ehe sie erstarrt.

Es ist sehr schwer, die Farbe einer durch ein Metalloxyd gefärbten Perle richtig zu benennen. Sie hängt auch oft von der gröfseren oder geringeren Menge der Substanz ab, die in derselben aufgelöst worden ist, und sehr oft auch davon, ob die Perle noch warm, oder schon ganz erkaltet ist. Manche Farben erscheinen auch bei Kerzenlicht anders, als beim Tageslicht, wie z. B. die, welche das Kobaltoxyd den Flüssen mittheilt.

Digitized by Google

a) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der äufseren Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser entstehen durch: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconerde, die jedoch alle, wenn zu viel von ihnen hinzugesetzt worden ist, dem Glase nach dem Erkalten eine milchweifse Farbe geben; ferner durch Thonerde, Molybdänsäure, welche indessen eine Perle giebt, die sich oft in's Grünliche zieht, und nur auf Platindraht und nach dem Erkalten, und dann auch oft nicht vollkommen farblos erhalten werden kann; durch Wolframsäure und antimonichte Säure, welche beide jedoch ein mehr in's Gelbe sich ziehendes Glas geben; so wie durch tellurichte Säure, Tantalsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, von denen die drei letzten, wenn sie in gröfserer Menge hinzugesetzt werden, Perlen geben, die nach der Abkühlung milchweifs sind, und durch Zinnoxyd, welches sich indessen nur in geringer Menge auflöst.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Uranoxyd und Kupferoxyd.

Gelbe Gläser geben: Silberoxyd und Wismuthoxyd, welches letztere ein Glas giebt, das bei der Abkühlung beinahe farblos ist; ferner vanadinichte Säure.

Rothe Gläser geben: Ceroxyd, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Farbe aber beim Erkalten sehr abnimmt.

Blaue Gläser giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Manganoxyd.

b) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der innern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Stron-

tianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Ytterde, Thorerde, Zirconerde, Thonerde, Tantalsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Zinnoxyd, alle wie in der äufseren Flamme; ferner Ceroxyd und Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Molybdänsäure, Chromoxyd, vanadinichte Säure, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Rothe Gläser geben: Eisenhaltige Wolframsäure, eisenhaltige antimonichte Säure, eisenhaltige Titansäure und Nickeloxyd, welches letzteres ein Glas giebt, dessen Farbe beim Erkalten schwächer wird.

Braune oder braunrothe Gläser giebt: Kupferoxyd.

Blaue Gläser geben: Wolframsäure und Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Titansäure.

Graue Gläser geben: Tellurichte Säure, Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalles.

3) Behandlung der Substanzen mit Borax. Beim Schmelzen mit Borax werden fast alle Substanzen aufgelöst, doch sind einige darin leichter auflöslich als andere. Man behandelt die Substanzen mit Borax am besten auf Platindraht, vorzüglich wenn man die Farben der Gläser gehörig beurtheilen will; auf Kohle kann man wenigstens nicht in so kurzer Zeit eine deutliche Perle wie mit Phosphorsalz hervorbringen, weil auf Kohle der Borax sich zuerst ausbreitet, und nur nach längerem Schmelzen mit der zu untersuchenden Substanz eine Kugel bildet. Die Metalloxyde lösen sich zwar meistentheils mit denselben Farben in Borax, wie im Phosphorsalz, auf, doch finden hierbei mehrere Ausnahmen statt, wodurch gerade gewisse Substanzen erkannt werden. Bei

Digitized by Google

der Behandlung der Körper durch Borax entstehen dieselben Verschiedenheiten durch die äufsere und durch die innere Löthrohrflamme, wie bei der Behandlung mit Phosphorsalz. Die Auflösungen einiger Substanzen in Borax haben die Eigenschaft, klare Gläser, auch nach dem Abkühlen, zu geben, selbst wenn die Substanzen in gröfserer Menge darin aufgelöst sind; aber durch Flattern mit der äufseren Löthrohrflamme werden sie undurchsichtig und emailartig. Dies ist für einige Substanzen charakteristisch. Bei der Auflösung der Substanzen in Phosphorsalz findet dies weit seltener statt. Die meisten Oxyde bilden mit dem Borax, wie mit dem Phosphorsalz, farblose Perlen.

a) Farben der Boraxperlen, die in der äufsern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde, Tantalsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd, deren Auflösungen in Borax sämmtlich, wenn dieser viel davon enthält, durch's Flattern unklar werden, Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, tellurichte Säure, Wismuthoxyd, antimonichte Säure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Zinnoxyd, welches nur in geringer Menge im Borax auflöslich ist.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd und Kupferoxyd.

Gelbe Gläser geben: Vanadinichte Säure, Uranoxyd und Bleioxyd, dessen Glas bei der Abkühlung beinahe farblos ist.

Rothe Gläser geben: Ceroxyd, dessen Glas unklar geflattert werden kann, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Gläser alle durch's Erkalten heller und oft sogar farblos werden können.

Blaue Gläser giebt: Kobaltoxyd.

Digitized by Google

Violette Gläser giebt: Manganoxyd.

b) Farben der Boraxperlen, die in der innern Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde, Tantalsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, so wie Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, Zinnoxyd, alle wie in der äufsern Flamme; ferner Ceroxyd, Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, vanadinichte Säure, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Gelbe Gläser giebt: Wolframsäure.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Molybdänsäure und Kupferoxyd.

Blaue Gläser giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser giebt: Titansäure, deren Glas unklar geflattert werden kann.

Graue Gläser geben: Antimonichte Säure, tellurichte Säure, Nickeloxyd, Wismuthoxyd und Silberoxyd, alle wegen reducirten Metalles.

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dafs die Oxyde, die mit dem Phosphorsalz und mit dem Borax gefärbte Perlen bilden, nicht mit einander verwechselt werden können, denn es giebt nicht zwei von ihnen, die mit beiden Reagentien und in der äufseren und inneren Löthrohrflamme dieselben Farben geben. Auch wenn zwei oder selbst mehrere dieser Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz vorkommen, so kann die Gegenwart derselben in den meisten Fällen erkannt werden, wenn man die Substanz vermittelst der beiden Reagentien, Phosphorsalz und Borax, den erwähnten vier Versuchen unterwirft.

4) Nur in wenigen Fällen benutzt man, wie dies schon oben, S. 569., erwähnt wurde, aufser den erwähnten Reagentien, noch einige andere, aber nur zur Auffindung gewisser Substanzen. Diese sind: Borsäure

Digitized by Google

und Eisendraht, um Phosphorsäure in Substanzen zu finden (S. 266.); salpetersaure Kobaltoxydauflösung zur Auffindung der Talkerde (S. 43.), der Thonerde (S. 48.), und auch des Zinkoxyds (S. 74.); Nickeloxyd, um Kali aufzufinden (S. 6.); Kupferoxyd, um Chlor-, Brom- und Jodverbindungen zu entdecken (S. 410., 416 und 422.), und endlich auch noch gepulverter Flufsspath, welcher sehr gut dazu dient, um schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde von anderen Substanzen unterscheiden zu können (S. 28., 33 und 38.).

Später, als das Werk von Berzelius, ist ein sehr verdienstvolles Werk von Plattner (Die Probierkunst mit dem Löthrohre. Leipzig 1835.) erschienen, in welchem besonders die, welche sich dem Berg- und Hüttenfache widmen, Anleitungen finden, die metallischen Bestandtheile in Hüttenproducten nicht nur qualitativ, sondern selbst zum Theil annähernd quantitativ zu bestimmen.

V. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser löslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter den folgenden befinden.*

Basen:

1. Kali.
2. Natron.
3. Ammoniak.
4. Baryterde.
5. Strontianerde.
6. Kalkerde.

Digitized by Google

7. Talkerde.
8. Thonerde.
9. Manganoxydul.
10. Zinkoxyd.
11. Kobaltoxyd.
12. Nickeloxyd.
13. Eisenoxydul.
14. Eisenoxyd.
15. Cadmiumoxyd.
16. Bleioxyd.
17. Wismuthoxyd.
18. Kupferoxyd.
19. Silberoxyd.
20. Quecksilberoxydul.
21. Quecksilberoxyd.
22. Goldoxyd.
23. Zinnoxydul.
24. Zinnoxyd.
25. Antimonoxyd.

Säuren und nicht metallische Körper.

1. Schwefelsäure.
2. Salpetersäure.
3. Phosphorsäure.
4. Arseniksäure.
5. Borsäure.
6. Kohlensäure;

oder

7. Chlor
8. Schwefel

} welche in den zu untersuchenden Substanzen mit einem Metalle der genannten Basen verbunden sind.

Wenn man zur Untersuchung auf nassem Wege einer gegebenen Substanz schreitet, so mufs man zuerst prüfen, ob die zu untersuchende Substanz ganz, theilweise oder gar nicht vom Wasser aufgelöst wird. Aus den Anleitungen für die Untersuchung der im Wasser nicht löslichen Substanzen, welche dieser folgen werden, wird sich ergeben, dafs die qualitative Analyse von Substanzen, welche im Wasser leicht auflöslich sind, in vielen Stücken weit einfacher und leichter ist, als die von im Wasser unlöslichen Substanzen.

Man überzeugt sich sehr leicht von der Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit der zu untersuchenden Substanz im Wasser, wenn man etwas von derselben, ungefähr einen Gramm, in einem Reagensgläschen erst mit destillirtem Wasser schüttelt, und, wenn dadurch keine Auflösung erfolgt, das Ganze durch die Flamme einer

Digitized by Google

kleinen Spirituslampe erwärmt. Erfolgt auch dann noch nicht eine vollständige Auflösung der zu untersuchenden Substanz, so filtrirt man etwas von dem Wasser, womit sie geschüttelt und erwärmt worden ist, und verdampft einige Tropfen davon vorsichtig auf einem Platinblech über der Flamme einer kleinen Spirituslampe. Erhält man dadurch einen starken Rückstand, so ist die Substanz theilweise im Wasser löslich; erhält man keinen Rückstand, so ist sie darin ganz unauflöslich.

Bisweilen erhält man auf dem Platinblech einen geringen Rückstand. In diesem Falle war entweder in der Substanz ein im Wasser sehr schwerlöslicher, oder nicht vollkommen unlöslicher Bestandtheil, wie z. B. schwefelsaure Kalkerde, oder die Substanz ist im Wasser unlöslich, aber nicht in einem hohen Grade von Reinheit angewandt worden.

Für die, welche noch nicht geübt in qualitativen chemischen Untersuchungen sind, ist letzterer Umstand, nämlich die nicht völlige Reinheit der zu untersuchenden Substanzen, häufig eine Ursache zu Täuschungen, da man erst nach Uebung unterscheiden kann, welche Bestandtheile in einer gegebenen Substanz wesentliche sind, und welche wohl nur als Verunreinigung einen unwesentlichen, nur in geringer Menge vorhandenen Gemengtheil ausmachen.

Wer sich in qualitativen chemischen Untersuchungen zu seiner eigenen Belehrung üben will, muſs zuerst zu seinen Versuchen solche Substanzen wählen, von denen er weiſs, daſs sie eine einfachere Zusammensetzung haben, und später erst zu solchen, die weniger einfach zusammengesetzt sind, übergehen. Ich habe mich durch eine lange Erfahrung überzeugt, daſs diese Methode der zweckmäſsigste Anfang für die ist, die sich mit qualitativen Untersuchungen beschäftigen wollen, und die noch unerfahren in chemischen Untersuchungen überhaupt sind. Es wird für diese nicht schwer sein, Substanzen von der an-

Digitized by Google

geführten Beschaffenheit zu erlangen, deren Zusammensetzung ihnen indessen unbekannt ist.

Es sollen daher in diesem und den folgenden zwei Abschnitten Anleitungen gegeben werden, wie die Bestandtheile von Verbindungen aufzufinden sind, die nur aus einer Base und einer Säure, oder aus einem Metalle und einem nicht metallischen Körper bestehen; es sollen ferner die Bestandtheile dieser Verbindungen zu denen gehören, die häufiger vorkommen und nicht zu den seltenen zu rechnen sind. Da es aber, wie schon oben bemerkt wurde, leichter ist, die Zusammensetzung von im Wasser auflöslichen Verbindungen zu ermitteln, so ist endlich bei der Anleitung in diesem Abschnitte angenommen worden, daſs die gegebene Substanz auflöslich im Wasser sei.

Wenn man die oben angeführten Basen und Säuren übersieht, so werden die, welche schon einige Kenntnisse in der Chemie erlangt haben, leicht einsehen, daſs nicht alle der genannten Basen mit allen den angeführten Säuren, oder die Metalle ersterer nicht mit den nicht metallischen Substanzen, welche bei den Säuren angeführt sind, in auflöslichen Verbindungen vorkommen können.

Mit der Schwefelsäure bilden folgende Basen unlösliche, oder doch wenigstens sehr schwerlösliche Verbindungen, die daher in den gegebenen Substanzen nicht zugegen sein können: die Baryterde, die Strontianerde, die Kalkerde, das Bleioxyd, auch selbst das Quecksilberoxydul. Durch's Wasser werden zersetzt, indem durch dasselbe basische Salze niedergeschlagen und saure aufgelöst werden, die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wismuthoxyde, dem Quecksilberoxyde und Antimonoxyde. Unbekannt ist die Verbindung der Schwefelsäure mit dem Goldoxyde. Die übrigen Basen bilden mit Schwefelsäure auflösliche Verbindungen (wenigstens im neutralen Zustande, indem einige basische Verbindungen unlöslich sein können); einige von ihnen, wie z. B. das schwe-

felsaure Silberoxyd, sind zwar nicht sehr leicht löslich, doch nicht in einem solchen Grade, dafs man sie zu den sehr schwer löslichen Salzen rechnen könnte.

Mit der Salpetersäure geben fast alle oben erwähnte Basen auflösliche Verbindungen, wenigstens im neutralen Zustande (unlöslich oder schwerlöslich sind einige wenige basisch salpetersaure Salze). Nicht löslich in Salpetersäure sind das Zinnoxyd und das Antimonoxyd. Durch Wasser zersetzt werden die Verbindungen der Salpetersäure mit Wismuthoxyd, und selbst die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Unbekannt ist die Verbindung des Goldoxyds mit Salpetersäure.

Die Phosphorsäure und die Arseniksäure bilden eigentlich nur mit den Alkalien im Wasser auflösliche Salze; die Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind wenigstens im neutralen und im basischen Zustande unlöslich, und nur durch freie Säure löslich.

Die Verbindungen der Borsäure mit den Alkalien sind auflöslich; die mit den Erden und den Metalloxyden meistentheils nur schwerlöslich, nicht eigentlich unlöslich.

Die Kohlensäure bildet ebenfalls nur mit den Alkalien auflösliche Verbindungen; mit den Erden und Metalloxyden sind dieselben unlöslich.

Das Chlor bildet mit den meisten Metallen der oben erwähnten Basen auflösliche Verbindungen; unlöslich sind die Verbindung desselben mit Silber und die mit Quecksilber, die dem Quecksilberoxydul entspricht; schwerlöslich ist die mit Blei. Die Oxyde dieser Metalle können daher auch nicht aufgelöst im Wasser bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bestehen. Die Verbindungen des Chlors mit Wismuth, mit Zinn, die dem Zinnoxydul entspricht, und mit Antimon werden durch Wasser zersetzt, und nur durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure darin auflöslich gemacht.

Nur mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden bildet der Schwefel im Wasser lösliche

Digitized by Google

Verbindungen; von letztern sind mehrere schwerlöslich. Die Verbindungen mit den eigentlichen Metallen sind im Wasser unlöslich.

---

1) *Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.*

A. Man macht einen Theil der concentrirten Auflösung der zu untersuchenden Substanz im Wasser etwas sauer. Am besten geschieht dies durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure; nur wenn Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, dafs dann beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure zu einem Theile der Auflösung ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu der Auflösung setzt man so viel mit Schwefelwasserstoffgas so stark wie möglich gesättigtes Wasser hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Entsteht dadurch keine Fällung, so ist die Base eine von No. 1. bis No. 13., entsteht hingegen eine Fällung, so gehört sie zu den Basen von No. 14. bis No. 25.; und sie ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd.

Ist die, durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von No. 16. bis No. 22., also entweder Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man setzt zu einem kleinen Theile der aufgelösten Verbindung Ammoniak. Wird sie davon in-

Digitized by Google

tensiv blau gefärbt, ohne dafs, wenn ein Uebermaafs von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd.

Man verdünnt einen Theil der sehr concentrirten Auflösung der Verbindung, nachdem zu ihr einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden sind, mit Wasser. Entsteht dadurch eine milchichte Trübung und ein weifser Niederschlag, welcher in keinem Uebermaafse von hinzugesetztem Wasser aufgelöst wird, so ist die Base Wismuthoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch Verdünnung mit vielem Wasser nicht verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Diese beiden Basen unterscheidet man durch folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung der Verbindung setzt man einen oder höchstens einige Tropfen Ammoniak. Entsteht dadurch ein intensiv schwarzer Niederschlag, der durch kein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak wieder aufgelöst, sondern nur dadurch minder schwarz gefärbt wird, oder entsteht durch Ammoniak, wenn die Auflösung sehr sauer ist, ein grauer im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxydul.

Entsteht hingegen in der Auflösung durch einen oder höchstens einige Tropfen Ammoniak ein brauner Niederschlag, der durch einen etwas gröfseren Zusatz von Ammoniak leicht verschwindet, oder entsteht in der Auflösung, besonders wenn sie sauer ist, durch Ammoniak kein Niederschlag, so ist die Base Silberoxyd.

Man setzt zu einem Theile der nicht angesäuerten Auflösung eine Auflösung von Kali im Ueber-

Digitized by Google

maaſse. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, sich als metallisches Gold zu erkennen giebt, so ist die Base Goldoxyd.

Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure, oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes. Entsteht dadurch ein weiſser Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchicht weiſs, so ist die Base Eisenoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base entweder Zinnoxyd oder Cadmiumoxyd. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak (ist die Auflösung sauer, so muſs sie vorher durch Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, unlöslich in jedem Uebermaaſse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so ist die Base Cadmiumoxyd.

Entsteht, wenn man zu einem Theile der Auflösung (ist sie sauer, so muſs sie durch Ammoniak neutralisirt werden) Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, ein gelber Niederschlag, der sich im Uebermaaſse von hinzugesetztem Schwefelwasserstoff-Ammoniak wieder auflöst, so ist die Base Zinnoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxydul.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung oranienroth, so ist die Base Antimonoxyd.

B. Giebt die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz keinen Niederschlag mit Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoffwasser, ist also die Base nicht eine von No. 14. bis No. 25., so setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Schwefelwasserstoff-Ammoniak (ist die Auflösung sauer, so muſs sie vorher mit Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base eine von No. 8. bis No. 13., und gehört nicht zu denen von No. 1. bis No. 7.; sie ist also entweder Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul.

Ist die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von No. 11. bis No. 13. Um diese drei Basen, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Eisenoxydul, von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der zuerst weiſs ist, später grün, und endlich auf der Oberfläche braunroth wird, so ist die Base Eisenoxydul.

Ist er schmutzig-roth, so ist die Base Kobaltoxyd.

Ist er hellgrün, so ist die Base Nickeloxyd.

Ist die in der aufgelösten Verbindung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstandene Fällung fleischroth, so ist die Base Manganoxydul.

Ist die Fällung hingegen weiſs, so ist die Base Zinkoxyd oder Thonerde. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgenden Versuch:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man Ammoniak. Entsteht dadurch ein weiſser Niederschlag, der durch ein Uebermaaſs von hinzugesetztem Ammoniak verschwindet, so ist die Base des Salzes Zinkoxyd.

Entsteht dadurch ein Niederschlag, der im Uebermaaſse von Ammoniak unlöslich ist, so ist die Base Thonerde.

Digitized by Google

C. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von No. 8. bis No. 25., sondern zu denen von No. 1. bis No. 7., und ist also Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde. Man setzt zu einem Theile der neutralen Auflösung der Verbindung eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base eine von No. 4. bis No. 7., und gehört nicht zu denen von No. 1. bis No. 3.

Um die vier Basen von No. 4. bis No. 7., Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der neutralen Auflösung Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser, flockiger Niederschlag, so ist die Base Talkerde. (Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs, wenn die Auflösung nicht neutral, sondern sauer ist, kein Niederschlag durch Ammoniak entsteht, wenn auch die Base Talkerde ist (S. 40.)).

Um die drei Basen, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, die aus der neutralen Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Auflösung eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde; entsteht ein Niederschlag erst nach einiger Zeit, so ist die Base Strontianerde. Entsteht dadurch indessen kein Niederschlag, so ist die Base Kalkerde.

Um die beiden Basen Baryterde und Strontianerde sicherer noch von einander zu unterscheiden, setzt man zu der Auflösung des Salzes Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch nach einiger

Zeit

Zeit ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde; entsteht keiner, so ist sie Strontianerde.

D. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak und mit kohlensaurem Kali oder Natron Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von No. 4. bis No. 25., sondern zu denen von No. 1. bis No. 3.; sie ist also Kali, Natron oder Ammoniak.

Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Auflösung der Verbindung eine concentrirte Auflösung von Kali. Entsteht dadurch ein ammoniakalischer Geruch, und bilden sich um einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab weifse Nebel, wenn derselbe über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird, so ist die Base Ammoniak.

Ist dies nicht der Fall, so setzt man zu einem Theile der concentrirten Auflösung eine Auflösung von Platinchlorid in Spiritus. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Kali; entsteht kein Niederschlag, so ist sie Natron.

2) *Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.*

A. Man setzt zu einem Theile der aufgelösten Verbindung Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Säure Kohlensäure, oder auch Schwefel ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten Basen verbunden.

Hat das mit Brausen aus der Flüssigkeit entweichende Gas den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist in der Auflösung ein Schwefelmetall; ist das mit Brausen entweichende Gas hinge-

gen geruchlos, so ist die Säure der Verbindung Kohlensäure.

B. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Brausen, so setzt man zu der neutralen, nicht zu sehr mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Säure entweder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu dem durch Chlorbaryum in der neutralen Auflösung entstandenen Niederschlage setzt man etwas einer freien Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure. Bleibt der Niederschlag unverändert, so ist die Säure der Verbindung Schwefelsäure; löst sich hingegen der Niederschlag in der freien Säure und nachher hinzugesetztem Wasser auf, so ist die Säure Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man übergiefst einen Theil der gepulverten Verbindung in einem Platintiegel, oder einem Porcellantiegel, oder in einer kleinen Porcellanschale mit einem oder einigen Tropfen Schwefelsäure, setzt darauf Alkohol hinzu, und zündet diesen an. Brennt er mit einer grünlichen Flamme, so ist die Säure Borsäure.

Ist Borsäure nicht vorhanden, so macht man einen nicht zu geringen Theil der Auflösung der Verbindung mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, etwas sauer, setzt darauf Schwefelwasserstoffwasser hinzu, und erhitzt das Ganze. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag, so ist die Säure Arseniksäure.

Geschieht dies nicht, und hat man sich auch überzeugt, dafs nicht Borsäure vorhanden ist, so ist die Säure der Verbindung Phosphorsäure.

Digitized by Google

C. Hat man sich durch die beschriebenen Versuche überzeugt, dafs in der Substanz weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure, noch Schwefel vorhanden sind, so setzt man zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzu. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, so ist Chlor mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden.

D. Hat man gefunden, dafs weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure, noch Schwefel und Chlor vorhanden sind, so erhitzt man einen Theil der trockenen Verbindung mit etwas Kohlenpulver. Wird dadurch das Verbrennen der Kohle auf eine sehr lebhafte Art mit einem verpuffenden Geräusche befördert, so ist die Säure Salpetersäure.

Wenn man auf die beschriebene Weise die Base und die Säure der Verbindung gefunden zu haben glaubt, so ist es durchaus nothwendig, dafs man sich durch fernere Versuche von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugt. Man prüfe daher in der Auflösung die Base und die Säure mit mehreren von den Reagentien, deren Verhalten zu jenen in der ersten Abtheilung dieses Bandes angegeben worden ist, und wähle besonders diejenigen, durch welche die gefundenen Stoffe sich entschieden von andern ihnen ähnlichen unterscheiden; diese Reagentien sind immer besonders bei dem Verhalten der Körper gegen die Reagentien überhaupt hervorgehoben worden. Nur erst, wenn auch diese Versuche das gefundene Resultat bestätigen, kann man von der Richtigkeit desselben überzeugt sein. Dies gilt von den qualitativen Untersuchungen aller Substanzen überhaupt. Für Anfänger treten hierbei oft, wie schon oben bemerkt wurde, einige Schwierigkeiten ein, wenn die gegebenen

Digitized by Google

Substanzen nicht rein, sondern mit geringen Mengen anderer Stoffe verunreinigt sind, wodurch das Verhalten der Reagentien etwas verändert werden kann.

VI. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 615. aufgeführt worden sind.*

Zu diesen Verbindungen gehört eine grofse Anzahl von Salzen, namentlich fast alle neutrale Salze, welche die Phosphorsäure, Arseniksäure, die Kohlensäure, und auch die Borsäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also den Basen von No. 4. bis No. 25., bilden; denn nur bei einem Ueberschusse von Säure lösen sich diese Verbindungen auf. Wenn man daher in einer unlöslichen salzartigen Verbindung, die nur eine Base enthält, eine Erde oder ein Metalloxyd gefunden hat, die zu denen von No. 4. bis No. 25. gehören, so können diese nicht an die genannten Säuren, sondern nur Schwefelsäure, oder Salpetersäure, oder ihre Metalle, an Chlor gebunden sein. Es mufs hierbei bemerkt werden, was zwar schon oft bemerkt worden ist, dafs die Borsäure nur im Wasser schwerlösliche, nicht unlösliche, Verbindungen mit den Erden und anderen Metalloxyden bildet.

Hat man gefunden, dafs die zu untersuchende Verbindung in Wasser, selbst wenn sie damit gekocht worden ist, ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, so giefst man das Wasser ab, und sucht sie durch

Digitized by Google

eine Säure aufzulösen. In den meisten Fällen eignet sich hierzu am besten Chlorwasserstoffsäure. Die meisten der in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in Chlorwasserstoffsäure auf, besonders wenn sie damit etwas erwärmt werden.

Es ist zweckmäfsig, die Chlorwasserstoffsäure mit einer gleichen Menge von Wasser zu verdünnen, und keinen unnöthigen Ueberschufs der Säure anzuwenden. Bei einigen Salzen, namentlich bei denen, welche Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd zur Base haben, mufs Salpetersäure statt Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung angewandt werden.

Zu den im Wasser unlöslichen Verbindungen gehören ferner die des Schwefels mit den Metallen der Basen von No. 9. bis No. 25., so wie mit den Metallen einiger Erden. Obgleich, wie schon S. 444. bemerkt worden ist, viele von diesen Schwefelmetallen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, besonders beim Erhitzen, auflöslich sind, so wählt man doch statt jener Säure Salpetersäure zur Auflösung derselben. Es ist einleuchtend, dafs die Schwefelverbindungen sich nicht unzersetzt in Salpetersäure auflösen; man oxydirt theils den Schwefel zu Schwefelsäure, und findet dann diese Säure in der sauren Flüssigkeit, theils scheidet sich derselbe als Schwefel ab, der freilich im Anfange nicht die ihm eigenthümliche gelbe Farbe besitzt (S. 443.). Man digerirt die Schwefelmetalle am besten im gepulverten Zustande mit der Salpetersäure, und kocht sie damit so lange, bis man sich überzeugt hat, dafs das Ungelöste nur aus unreinem Schwefel besteht. Schwefelblei bildet zwar nach Behandlung mit Salpetersäure schwefelsaures Bleioxyd, das mit abgeschiedenem Schwefel ungelöst bleibt; es wird indessen eine hinreichende Menge von Blei als salpetersaures Bleioxyd aufgelöst, um sich von der Gegenwart des Bleies in der Auflösung zu überzeugen. Schwefelquecksilber widersteht

der Zersetzung durch Salpetersäure; deshalb wendet man statt dieser Säure Königswasser an. Auch mufs letzteres angewandt werden, wenn Schwefelzinn oder Schwefelantimon zersetzt werden sollen.

Von den Verbindungen der Schwefelsäure und der Salpetersäure mit den oben angeführten Basen sind die meisten im Wasser auflöslich (mit Ausnahmen, die schon S. 618. angeführt worden sind). Es giebt indessen mehrere Metalloxyde, welche zwar mit jenen Säuren neutrale auflösliche Salze bilden, die jedoch im basischen Zustande unlöslich im Wasser sein können, sich aber in einer Säure lösen.

1) *Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.*

A. Die mit Wasser verdünnte saure Auflösung des im Wasser unlöslichen Salzes wird zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die Base zu denen von No. 14. bis No. 25., und ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, befolgt man dieselbe Anleitung, die S. 620. bis S. 622. gegeben worden ist. Hierbei ist zu bemerken, dafs, wenn Arseniksäure in dem unlöslichen Salze enthalten ist, auch diese aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt wird. Es ist indessen in den meisten Fällen leicht, durch Schwefelwasserstoffgas das aus der sauren Auflösung fällbare Metalloxyd früher zu fällen, als die Arseniksäure. Die Arseniksäure wird durch Schwefelwasserstoffgas erst nach längerer Zeit und nur durch Erhitzen schneller gefällt (S. 335.); die basischen Oxyde hingegen werden früher und mit der Farbe

Digitized by Google

niedergeschlagen, welche den ihnen entsprechenden Schwefelmetallen eigenthümlich ist, so dafs man diese gefällten Schwefelmetalle schnell filtriren, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit, die stark nach Schwefelwasserstoffgas riechen mufs, stehen lassen und aufkochen kann, um zu sehen, ob dadurch noch nach längerer Zeit ein Niederschlag von Schwefelarsenik bewirkt wird. Zur Bestätigung mufs man dann nie unterlassen, das unlösliche Salz auf Arseniksäure durch das Löthrohr, auf die Weise, wie es oben, S. 337., angeführt worden ist, zu prüfen.

B. Entsteht in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser, gehört also die Base nicht zu denen von No. 14. bis No. 25., so übersättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak, und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, oder ist schon bei Uebersättigung der Auflösung durch Ammonik ein Niederschlag erhalten, der durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz wird, so gehört die Base zu denen von No. 11. bis No. 13., und ist entweder Eisenoxydul, Nickeloxyd oder Kobaltoxyd. Um zu sehen, welche von diesen Basen im Salze enthalten sei, prüft man kleine Quantitäten des festen Salzes vor dem Löthrohr, wodurch besonders Kobaltoxyd leicht entdeckt wird (S. 78.), hingegen Eisenoxydul und Nickeloxyd sich etwas schwerer unterscheiden lassen. Hat man hinsichtlich dieser beiden Oxyde durch das Löthrohr kein sicheres Resultat erhalten, so prüft man etwas der sauren Auflösung des Salzes durch Kaliumeisencyanidauflösung (S. 85.).

Hat der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkte Niederschlag eine fleischrothe, die dem Schwefelmangan eigenthümliche, Farbe, oder ist schon durch die Uebersättigung mit Ammoniak ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak jene fleischrothe Farbe erhält, so ist die Base

des Salzes **Manganoxydul**. Es ist schon oben S. 65. bemerkt worden, daſs diese fleischrothe Farbe des Schwefelmangans durch sehr kleine Mengen anderer Schwefelmetalle, besonders solcher, die eine schwarze Farbe haben, nicht deutlich erscheinen kann.

Ist hingegen durch Uebersättigung der sauren Flüssigkeit des Salzes vermittelst Ammoniaks ein weiſser Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak seine Farbe nicht verändert, so ist die Base entweder **Zinkoxyd** oder **Thonerde**; indessen auch **Talkerde**, **Kalkerde**, **Strontianerde** und **Baryterde** können durch Ammoniak gefällt worden sein, wenn sie im unlöslichen Salze mit Phosphorsäure, oder selbst auch mit Borsäure verbunden sind. Um diese Substanzen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Die Gegenwart des **Zinkoxyds** erkennt man, wenn etwas des festen unlöslichen Salzes, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle erhitzt, oder auch mit Kobaltsolution befeuchtet (S. 74.), erhitzt wird. Uebrigens, wenn die Menge des Ammoniaks, das zur Sättigung der sauren Auflösung des Salzes angewandt wurde, groſs ist, so wird der dadurch entstehende Niederschlag wieder zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, in welcher Schwefelwasserstoff-Ammoniak indessen einen weiſsen Niederschlag von Schwefelzink, der unlöslich im Kali und Ammoniak ist, hervorbringt.

Die Gegenwart der **Thonerde** erkennt man, wenn etwas des festen Salzes, mit Kobaltsolution befeuchtet, durch das Löthrohr erhitzt wird (S. 48.); ferner auch daran, daſs der durch Uebersättigung mit Ammoniak in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Uebermaaſse einer Auflösung von Kali auflöslich ist (S. 45.). Auch wenn zu diesem Niederschlage Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist, so löst ihn ein Uebermaaſs von Kali auf.

Digitized by Google

Die Gegenwart der Strontianerde und Baryterde erkennt man daran, daſs in der mit vielem Wasser verdünnten sauren Auflösung des Salzes verdünnte Schwefelsäure einen weiſsen Niederschlag hervorbringt, oder besser, wenn man zu der concentrirten sauren Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde setzt, wodurch Baryterde nach kurzer, Strontianerde aber erst nach längerer Zeit als schwefelsaure Salze gefällt werden. Um Baryterde von Strontianerde von einander zu unterscheiden, setzt man zu der mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, wenn Baryterde vorhanden ist; hingegen wenn Strontianerde die Base ist, so wird nichts gefällt.

Die Anwesenheit der Kalkerde entdeckt man, wenn man zu der concentrirten sauren Auflösung des Salzes erst Schwefelsäure und dann Alkohol setzt. Entsteht dann ein weiſser Niederschlag, so kann man mit Bestimmtheit auf die Gegenwart der Kalkerde schlieſsen, wenn man sich vorher überzeugt hat, daſs Baryterde oder Strontianerde nicht vorhanden sind.

Die Gegenwart der Talkerde in den festen, im Wasser unlöslichen Salzen kann man am besten durch das Löthrohr vermittelst Kobaltsolution entdecken (S. 43.). Man wird schon darauf geleitet, daſs Talkerde die Base im Salze sei, wenn man sich überzeugt hat, daſs von den andern erdigen Basen keine vorhanden ist.

C. Entsteht nun in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, entsteht ferner kein Niederschlag durch Uebersättigung der sauren Auflösung vermittelst Ammoniaks, und durch Hinzufügen von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so setzt man zu einem Theile der sauren, mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht nun, nachdem die Auflösung mit dem Alkali übersättigt worden ist, entweder sogleich, oder

Digitized by Google

doch nach längerem Kochen, ein Niederschlag, so ist die Base eine unter denen von No. 7. bis No. 4., entweder Talkerde, Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde.

Um diese von einander zu unterscheiden, setzt man zu der sauren oder verdünnten Auflösung des Salzes ein wenig verdünnte Schwefelsäure, oder besser die Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base entweder Strontianerde oder Baryterde. — Die Gegenwart der letzteren erkennt man, wenn in einem andern Theile der sauren verdünnten Auflösung des Salzes durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag nach einiger Zeit erzeugt wird.

Die Kalkerde erkennt man darauf, wenn jene Basen nicht zugegen sind, daran, dafs in der Auflösung, nachdem eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt und sie mit Ammoniak gesättigt worden ist, durch Auflösungen oxalsaurer Salze ein weifser Niederschlag entsteht (S. 36.).

Geschieht dies nicht, so setzt man zu derselben Flüssigkeit, in welcher durch eine Auflösung eines oxalsauren Salzes die Abwesenheit der Kalkerde gefunden wurde, phosphorsaures Natron hinzu. Entsteht nun ein weifser Niederschlag, ungeachtet freies Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden ist, so kann man von der Gegenwart der Talkerde überzeugt sein (S. 41.).

D. Auf Alkalien braucht man die im Wasser unlösliche Verbindung fast nicht zu untersuchen, da diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, nur im Wasser auflösliche Verbindungen geben.

Digitized by Google

2) *Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.*

Man übergiefst zuerst etwas des trocknen Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, nachdem man es vorher mit Wasser befeuchtet hat. Es giebt sich dann die Kohlensäure durch Entwickelung eines geruchlosen Gases unter Brausen zu erkennen. Ist ein im Wasser unlösliches kohlensaures Salz nicht gepulvert, sondern in festen Stücken, so entwickelt sich oft das Kohlensäuregas erst dann, wenn das Ganze erwärmt wird; auch darf die angewandte Säure nicht zu concentrirt sein. Entwickelt sich durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Brausen ein Gas, das den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases hat, so ist Schwefel, verbunden mit einem Metalle, in der zu untersuchenden Verbindung enthalten.

Man prüfet darauf die unlösliche Verbindung auf glühenden Kohlen auf Salpetersäure, die nur dann im Salze enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist, und vor dem Löthrohr auf Kohle auf Arseniksäure, deren Gegenwart man indessen schon bei den Versuchen, die Base des Salzes zu finden, entdeckt hat.

Man untersucht darauf, ob die Verbindung, in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben eine grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt.

Man löset einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten sauren Auflösung etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die zu untersuchende Substanz eine Chlorverbindung. Wenn

Digitized by

aber die zu untersuchende Substanz sich nicht in verdünnter Salpetersäure, sondern nur durch Königswasser auflösen läfst, wie Quecksilberchlorür, so kann die Gegenwart der Chlorverbindung auf diese Weise nicht gefunden werden. Man mufs dann die Verbindung mit einer Auflösung von Kali, welches kein Chlorkalium enthalten darf, erhitzen, und den hierbei entstehenden schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul abfiltriren. In der abfiltrirten Flüssigkeit findet man darauf, nach Uebersättigung vermittelst Salpetersäure, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Gegenwart der Chlorverbindung.

Man übergiefst einen Theil der Verbindung mit Salpetersäure und erhitzt das Ganze. Entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entweichen von gelbrothen Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, der sich aber nicht im Anfange, sondern erst bei fortgesetztem Digeriren mit Salpetersäure, mit seiner charakteristischen gelben Farbe zu erkennen giebt; bewirkt dann ferner die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit einen weifsen unlöslichen Niederschlag durch Hinzufügung einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, so ist die Verbindung ein Schwefelmetall. Nur wenn die Verbindung Schwefelquecksilber ist, mufs man, wie schon oben bemerkt wurde, statt der Salpetersäure Königswasser nehmen, denn von jener allein wird es nicht angegriffen; in diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. Ist die Verbindung Schwefelzinn oder Schwefelantimon oder Schwefelblei, so erhält man durch Digestion mit Salpetersäure, aufser abgeschiedenem Schwefel, noch Zinnoxyd und Antimonoxyd oder schwefelsaures Bleioxyd. In ersteren beiden Fällen mufs, wie dies schon oben angeführt wurde, zur Zersetzung der Schwefelverbindung ebenfalls Königswasser, statt Salpetersäure, angewendet werden. Bei Behandlung des Schwefelbleies mit Salpetersäure findet man in der sauren Flüssigkeit

Digitized by Google

fast keine Schwefelsäure, da dieselbe als schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden worden ist.

Endlich setzt man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von Chlorbaryum, oder zu der salpetersauren Auflösung des Salzes eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein weifser unlöslicher Niederschlag, so ist die Säure des Salzes Schwefelsäure, die in dem Salze vorzüglich nur dann enthalten sein kann, wenn dies ein basisches ist. Es ist schon erwähnt worden, dafs Schwefelsäure in der sauren Auflösung der Verbindung gefunden wird, wenn diese eine Schwefelverbindung war, welche mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt worden ist.

Wenn nun durch die angeführten Versuche die Säure nicht gefunden worden ist, so mufs Phosphorsäure in der Verbindung zugegen sein. Die Gegenwart derselben, vorzüglich in unlöslichen Verbindungen ist schwerer als die aller anderer Säuren zu entdecken. Es ist deshalb durchaus nothwendig, mehrere Versuche anzustellen, um sich von der Anwesenheit dieser Säure zu überzeugen. — Enthält die zu untersuchende Verbindung ein Metalloxyd, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden kann, und also entweder eins unter denen von No. 15. bis No. 25., oder eins unter denen von No. 9. bis No. 14. ist, so fällt man das Oxyd durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und findet in der filtrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 262. gezeigt worden ist. — Ist die Phosphorsäure an eine Erde gebunden, so ist ihre Gegenwart noch schwerer zu entdecken. Ist die Erde Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, oder auch Talkerde, so kann man, wenn man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure und Borsäure

Digitized by Google

überzeugt hat, sehr gut auf die Anwesenheit der Phosphorsäure schliefsen, wenn die Verbindung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak weifs gefällt wird, nachdem man gesehen hat, dafs sie kein durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällbares Metalloxyd enthält (S. 260.). — Am schwierigsten ist indessen die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie mit Thonerde verbunden ist, weil sich die phosphorsaure Thonerde gegen die meisten Reagentien so wie reine Thonerde verhält (S. 47.). Um die Gegenwart der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde zu entdecken, verfährt man so, wie es S. 261. angegeben worden ist. — Man mufs hierbei nie unterlassen, die Anwesenheit der Phosphorsäure durch das Löthrohr aufzufinden suchen, auf die Weise, wie es oben, S. 266., gezeigt worden ist.

VII. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 615. aufgeführt worden sind.*

Zu diesen Verbindungen, welche in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und selbst in Königswasser unlöslich oder schwerlöslich sind, können nur folgende gehören: schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, mehrere saure

phosphorsaure, und einige saure arseniksaure Oxyde, wenn sie stark geglüht worden sind.

Was diese letztern betrifft, so können sie nur durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden (S. 256.); sie werden dann im Wasser auflöslich, wenn die Base nicht Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist. Man erkennt sie, indem man eine Probe davon durch das Löthrohr auf Arseniksäure und auch auf Phosphorsäure untersucht, wodurch sich Arseniksäure leichter als Phosphorsäure entdecken läfst.

Was die übrigen Verbindungen betrifft, so haben sie alle eine weifse Farbe; nur das Chlorsilber kann oft eine grauschwarze, und im geschmolzenen Zustande eine gelbliche Farbe haben. Man unterscheidet das Chlorsilber und das schwefelsaure Bleioxyd von der schwefelsauren Kalkerde, der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Baryterde dadurch, dafs erstere, am besten im zerkleinerten Zustande, mit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergossen, sogleich schwarz werden, indem sie sich in Berührung mit demselben in Schwefelmetall verwandeln. Die einzelnen Verbindungen unterscheidet man dann folgendermafsen:

Man erhitzt eine kleine Quantität der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, ein wenig über einer kleinen Spirituslampe. Schmilzt die Verbindung leicht, so ist sie Chlorsilber; bleibt sie unverändert, so ist sie schwefelsaures Bleioxyd. Um die gefundenen Resultate zu prüfen, untersucht man darauf noch die Substanz durch das Löthrohr auf Silber oder Blei (S. 128 und 100.).

Bleibt die Substanz beim Uebergiefsen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak unverändert, so hat sie zur Base Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde, an Schwefelsäure gebunden. Diese sind etwas schwerer zu unterscheiden. Man kocht die Verbindung im gepul-

Digitized by Google

verten Zustande mit Wasser, filtrirt sie darauf, und theilt die abfiltrirte Flüssigkeit in zwei Theile. Zu dem einen Theile setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, zu dem andern eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fällen ein weifser Niederschlag, und bleibt der erstere in Säuren unauflöslich, so ist die Substanz schwefelsaure Kalkerde.

Wird durch's Kochen der Substanz mit Wasser nichts aufgelöst, so kocht man sie im gepulverten Zustande mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Man filtrirt darauf, übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu. Entsteht dadurch ein unlöslicher Niederschlag, so ist die Verbindung entweder schwefelsaure Strontianerde oder schwefelsaure Baryterde. Um diese beiden von einander zu unterscheiden, übergiefst man das, was beim Kochen mit der Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron ungelöst zurückgeblieben ist, mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand ab, dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, übergiefst sie mit Alkohol und zündet denselben an. Brennt er mit einer carminrothen Flamme, so ist die Substanz schwefelsaure Strontianerde. Ist dies nicht der Fall, so ist sie schwefelsaure Baryterde. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzen. Entsteht dadurch nach einer Weile ein Niederschlag, so rührt er von Baryterde her; entsteht keiner, so ist die zu untersuchende Substanz schwefelsaure Strontianerde.

Digitized by Google

VIII. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser leicht löslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 615. aufgeführt worden sind.*

Die qualitative Analyse von Verbindungen, welche mehrere Bestandtheile enthalten, ist bei weitem schwieriger, als die der einfacher zusammengesetzten Substanzen. Bei diesen Analysen ist ein systematischer Gang der Untersuchung durchaus nothwendig, weil man sonst sehr leicht einen oder mehrere Bestandtheile in der Verbindung übersehen kann. Es ist sehr schwierig, eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen zu geben, wenn man in diesen alle Stoffe annehmen wollte, die man bis jetzt entdeckt hat; auch würde eine solche Anleitung, wenn man sie auch wirklich gäbe, dem praktischen Zweck durchaus nicht entsprechen, da dann die Beschreibung des Ganges der Untersuchung zu weitläufig und undeutlich sein würde, so dafs Anfänger dadurch könnten leicht verwirrt und abgeschreckt werden. Es scheint daher zweckmäfsiger zu sein, bei der Anleitung zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen zuerst nur auf häufiger vorkommende Bestandtheile Rücksicht zu nehmen; erst später wird dann gezeigt werden, wie bei einem ähnlichen Gange der Untersuchung es auch möglich sei, seltener vorkommende Substanzen zu berücksichtigen.

Dies sind die Gründe, warum in den folgenden drei Abschnitten bei den Anleitungen zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen in diesen nur die Bestandtheile angenommen werden, die S. 615. aufgeführt worden sind. Auch bei der Analyse zusammengesetzter Ver-

Digitized by Google

bindungen ist die Untersuchung weit leichter, wenn diese sich vollständig und leicht in Wasser auflösen, zu welcher Untersuchung in diesem Abschnitte eine Anleitung gegeben wird; schwieriger wird die Untersuchung, wenn die Verbindungen sich nur theilweise, oder auch gar nicht im Wasser auflösen.

Bei diesen Untersuchungen von Substanzen, welche viele Bestandtheile enthalten können, ist es sehr vortheilhaft, sich des Löthrohrs zur Entdeckung von den Substanzen zu bedienen, deren Gegenwart sich ganz besonders leicht dadurch auffinden läfst.

Es ist schon oben (S. 618.) angeführt worden, dafs in den im Wasser auflöslichen Verbindungen nicht alle der oben genannten Bestandtheile vorkommen können. Bei Gegenwart von Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also bei den Basen von No. 4. bis No. 25., kann nicht Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure und Kohlensäure in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein; eben so bei Gegenwart dieser Säuren müssen die genannten Basen fehlen, weil die Verbindungen derselben unter einander im Wasser nicht auflöslich sind, und nur durch eine freie Säure gelöst werden können. Auch der Schwefel bildet mit den meisten der Metalle von den genannten Basen unlösliche Verbindungen. Es ist ferner oben angeführt worden, dafs Schwefelsäure mit einigen Basen, und Chlor mit den Metallen einiger Basen, unlösliche Verbindungen bildet.

Wenn man vermuthet, dafs eine zu untersuchende Substanz sehr viele Bestandtheile enthält, so mufs man, wenn man eine hinreichende Menge davon erhalten kann, mehr zu der Untersuchung anwenden, als bei der von Substanzen, die einfacher zusammengesetzt sind. Wenn man, wie sogleich weiter unten gezeigt werden wird, einen Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, so bekommt man bisweilen so viel Flüssigkeit, dafs man sich in vielen Fällen nicht der S. 572. erwähn-

Digitized by Google

ten Reagensgläser bedienen kann. Man wendet dann Bechergläser an.

1) *Gang der Analyse, um die Basen zu finden.*

A. Man macht einen Theil der concentrirten Auflösung des Salzes im Wasser etwas sauer, was am besten durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure geschieht; nur wenn Silberoxyd, Quecksilberoxydul, oder auch eine große Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, daſs beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure ein weiſser Niederschlag entsteht), nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu dieser Auflösung setzt man so viel Schwefelwasserstoffwasser, daſs die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Entsteht dadurch ein Niederschlag, vorzüglich wenn das Ganze erwärmt wird, so gehören die Basen zu denen von No. 15. bis No. 25.; das heiſst, es können in der Verbindung enthalten sein: Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd. Auch Eisenoxyd kann noch vorhanden sein, da bei der Gegenwart desselben aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefel gefällt wird. Bildet sich in der sauren Auflösung ein milchicht-weiſser Niederschlag von Schwefel, so ist Eisenoxyd von den Basen, die durch dies Reagens entdeckt werden können, ganz allein vorhanden. Wenn Arseniksäure vorhanden ist, so wird freilich durch Schwefelwasserstoffwasser ein gelber Niederschlag, wenn auch nicht sogleich, indessen doch nach einiger Zeit erzeugt. Es ist aber schon oben erwähnt worden, daſs bei Anwesenheit von Arseniksäure keine Metalloxyde, sondern nur Alkalien als Basen in Verbindungen enthalten sein können, welche im Wasser löslich sind. Giebt da-

Digitized by Google

her die sauer gemachte Auflösung der Verbindung mit Schwefelwasserstoffwasser nach einiger Zeit beim Erwärmen einen gelben Niederschlag, der sich im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so kann man sicher auf die Anwesenheit der Arseniksäure schliefsen, und bei neutralen Verbindungen auf die Abwesenheit von eigentlichen Metalloxyden und Erden.

Man läfst den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag sich setzen, giefst die Flüssigkeit so viel wie möglich davon ab, setzt zu dem Niederschlage etwas Ammoniak, darauf Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschufs, und erwärmt das Ganze sehr mäfsig, ohne es bis zum Kochen zu bringen. — Löst der Niederschlag sich vollständig darin auf, so können in der Verbindung Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd enthalten sein.

Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak verdünnt man mit Wasser, und zersetzt sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dafs die Flüssigkeit etwas sauer wird. Dadurch werden die Schwefelverbindungen, die aufgelöst sind, mit der ihnen eigenthümlichen Farbe gefällt, sind aber gemengt mit Schwefel, der durch Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks ausgeschieden wird und die Farbe des Niederschlags lichter macht. Sind indessen mehrere der Oxyde, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak löslich sind, zugegen, so unterscheidet man sie folgendermafsen:

Das Goldoxyd erkennt man leicht durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn ein Theil der reinen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt und mit wenigen Tropfen einer Auflösung von Zinnchlorür, die durch freie Chlorwasserstoffsäure klar gemacht worden ist, versetzt wird (S. 171.). — Auch erkennt man das Goldoxyd noch daran, dafs braunes metallisches Gold gefällt wird, wenn man zu der

Digitized by Google

verdünnten reinen Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt (S. 170.).

Die Gegenwart des Zinnoxyduls wird daran erkannt, dafs die Verbindung in vielen Fällen durch eine grofse Menge Wasser nicht klar, sondern milchicht aufgelöst wird; vorzüglich aber erkennt man sie durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn die reine Auflösung der Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und eine verdünnte Goldauflösung hinzugesetzt wird.

Zinnoxyd und Antimonoxyd sind schwerer zu entdecken, wenn sie mit Metalloxyden zusammen vorkommen, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind. Durch das Verhalten der gebildeten Schwefelmetalle vor dem Löthrohre, kann ihre Gegenwart dann noch am besten dargethan werden, so wie die des Antimonoxyds noch dadurch, dafs die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Verbindung, mit vielem Wasser verdünnt, milchicht wird, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält. Ist hingegen nur eins dieser beiden Oxyde, und kein anderes Oxyd, dessen Schwefelmetall durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst wird, vorhanden, so erkennt man sie vorzüglich durch die eigenthümliche Farbe ihrer Schwefelmetalle.

Hat sich der, durch Schwefelwasserstoffwasser in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht völlig aufgelöst, oder ist durch dieses Reagens gar nichts von dem Niederschlage aufgelöst worden, was man daran sieht, dafs nach der Digestion und Verdünnung mit Wasser, in der von dem unauflöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure, nur eine milchichte Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und kein Niederschlag eines Schwefelmetalles hervorgebracht wird, oder noch leichter daran, dafs nach der Digestion mit

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wenn einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech oder im Platintiegel über einer Spirituslampe abgedampft und dann geglüht werden, kein Rückstand auf dem Platin zurückbleibt, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein.

Man filtrirt den Niederschlag des Schwefelmetalles auf einem möglichst kleinen Filtrum und süfst ihn aus; darauf erwärmt man ihn mit reiner Salpetersäure. Es ist zwar in den meisten Fällen bei qualitativen Untersuchungen nicht nöthig, den Niederschlag vorher vom Filtrum zu trennen; man kann ihn mit dem Filtrum, wenn dieses nicht aus zu grobem Papier besteht, mit Salpetersäure in einem gewöhnlichen Probiergläschen digeriren; wenn indessen die Menge des Niederschlages bedeutend ist, so ist es besser ihn mit einem Platinblech vom Filtrum zu nehmen, und ihn ohne dieses mit Salpetersäure zu behandeln. In der Hitze werden die Schwefelmetalle durch die Salpetersäure zersetzt; das Metall oxydirt sich und löst sich auf, und es scheidet sich Schwefel ab, dessen Farbe durch längere Digestion gelb wird. Ist dies geschehen, so filtrirt man die Flüssigkeit vom unaufgelösten Schwefel.

Eine Ausnahme hiervon macht das Schwefelquecksilber, wovon fast nichts durch Salpetersäure aufgelöst wird, wenn diese nicht stark ist. Es bleibt mit der ihm in diesem Falle eigenthümlichen Farbe, die schwarz ist, zurück. Man untersucht es vor dem Löthrohr, und erkennt sehr leicht dadurch die Gegenwart des Quecksilbers, welches als Oxyd, oder als Oxydul in der Verbindung enthalten sein kann. Ist es als Oxyd vorhanden, so sublimirt sich das erhaltene Schwefelquecksilber in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, unverändert. Ist es als Oxydul vorhan-

Digitized by Google

den, so zeigen sich zu gleicher Zeit neben sublimirtem Schwefelquecksilber noch Quecksilberkügelchen. — Es kann ferner noch etwas schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben, wenn Bleioxyd in der Verbindung, und daher Schwefelblei unter den Schwefelmetallen zugegen ist; indessen wird doch hierbei immer der gröfsere Theil des Bleioxyds aufgelöst.

In der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung zeigt Ammoniak, im Uebermaafse hinzugesetzt, durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit die Gegenwart des Kupferoxyds an. — Setzt man zu einem andern Theile der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure, und entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der nicht durch Verdünnung mit vielem Wasser, wohl aber durch Hinzufügung von Ammoniak verschwindet, so ist Silberoxyd in der Verbindung, was man schon gleich im Anfange der Untersuchung, wenn die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht wird, bemerkt. — Zu einem andern Theile der verdünnten Flüssigkeit setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure; entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist Bleioxyd in der Verbindung, dessen Gegenwart in concentrirten Auflösungen sich ebenfalls gleich im Anfange der Untersuchung beim Hinzusetzen von Chlorwasserstoffsäure an dem entstehenden weifsen Niederschlag erkennen läfst. — Man verdampft einen andern Theil der Flüssigkeit in einer sehr kleinen Porcellanschale, um den gröfsten Theil der Salpetersäure zu entfernen, und setzt dann einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und darauf viel Wasser hinzu; entsteht dadurch eine milchichte Trübung, so ist Wismuthoxyd in der Verbindung zugegen. — Die Gegenwart des Cadmiumoxyds in der Verbindung erkennt man, wenn man den Niederschlag der Schwefelmetalle, mit Soda gemengt, auf Kohle mit der innern Flamme des Löthrohrs behandelt. Es zeigt sich dann ein brauner Anflug, der nicht verwechselt werden mufs mit dem, der durch Blei- und

Wismuthverbindungen unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird (S. 95.).

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage der Schwefelmetalle getrennt ist, welche aus der sauer gemachten Auflösung der Verbindung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt worden sind, wird eben so behandelt, als wenn in dieser sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag hervorgebracht worden wäre. Zuerst indessen mufs man im ersten Falle untersuchen, ob in ihr noch feuerbeständige Basen enthalten sind. Es werden deshalb einige Tropfen davon auf Platinblech oder in einem kleinen Platintiegel verdampft und dann (das Abgedampfte) geglüht. Zeigt sich kein feuerbeständiger Rückstand, so sind keine feuerbeständige Basen mehr in der Flüssigkeit, zeigt sich indessen ein Rückstand, so fährt man in der Untersuchung fort, und übersättigt die Auflösung durch Ammoniak; darauf setzt man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Durch den entstandenen Niederschlag kann man auf die Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde schliefsen.

Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn mit Wasser aus, zu welchem einige Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden sind. Darauf digerirt man ihn mit dem Filtrum in einem kleinen Probiergläschen mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure so lange, bis das Ganze nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und mit etwas Salpetersäure erhitzt. Es ist nicht rathsam, den Niederschlag mit dem Filtrum mit Salpetersäure oder mit Königswasser, statt mit Chlorwasserstoffsäure, zu behandeln, weil durch die Einwirkung jener Säuren auf das Papier des Filtrums organische Materien gebildet werden können, durch deren Gegenwart die Rea-

Digitized by Google

gentien ein anderes Verhalten gegen die aufgelösten Oxyde erhalten könnten. — Wird indessen der Niederschlag nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und aufgelöst, was der Fall ist, wenn unter den durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetallen Schwefelnickel oder Schwefelkobalt enthalten ist, so nimmt man ihn vom Filtrum und digerirt ihn mit Salpetersäure, oder fügt nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure hinzu.

Bei der Fällung des Nickeloxyds vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak bei qualitativen Untersuchungen mufs bemerkt werden, dafs das gefällte Schwefelnickel nicht vollständig unlöslich im Ueberschusse des Fällungsmittels ist, und dafs die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit etwas schwarz gefärbt bleibt (S. 81.). Es findet dies indessen nur statt, wenn das Schwefelnickel allein, nicht aber gemeinschaftlich mit andern Schwefelmetallen, gefällt wird, in welchem Falle es sich vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak absondert.

Zu der sauren Auflösung setzt man Ammoniak im Uebermaafse, filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn aus; er kann **Eisenoxyd** und **Thonerde** enthalten. Sieht er weifs aus, so besteht er aus Thonerde allein; sieht er braun aus, so können beide Basen zugegen sein. Um dies bestimmt zu wissen, löst man ihn mit dem Filtrum in etwas Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, und setzt dann eine Auflösung von reinem Kali im Uebermaafse hinzu. Hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde aber bleibt aufgelöst. Zu der filtrirten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht, wenn Thonerde in der Verbindung enthalten ist. Das gefundene Eisenoxyd kann als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung zugegen gewesen sein; setzt man zu einer reinen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung eine Goldauflösung, und wird da-

Digitized by Google

durch Gold metallisch als braunes Pulver gefällt, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart des Eisenoxyduls.

Ist die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage, der durch Ammoniak entstand, abfiltrirt wird, blau gefärbt, so kann man auf die Gegenwart des Nickeloxyds, und ist sie schwach rosenroth gefärbt, auf die Gegenwart des Kobaltoxyds in der Verbindung schliefsen. Das Kobaltoxyd läfst sich übrigens, selbst in den kleinsten Quantitäten, und wenn es auch mit mehreren andern Oxyden gemengt ist, sehr leicht durch das Löthrohr dadurch erkennen, dafs es dem Phosphorsalze und dem Borax in der inneren und äufseren Flamme eine intensiv blaue Farbe mittheilt (S. 78.).

Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von reinem Kali versetzt. Entsteht dadurch ein heller apfelgrüner Niederschlag, so ist in der Verbindung Nickeloxyd; ist er anders gefärbt, und wird er, der Luft ausgesetzt, braun, so ist noch Manganoxydul darin enthalten, von dessen Gegenwart man sich sehr leicht durch das Löthrohr überzeugt (S. 66.). — Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Kali entstand, wird mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird auf der Löthrohrkohle etwas geröstet, und dann durch das Löthrohr sehr leicht auf Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul geprüft.

C. Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, die von dem Niederschlage abfiltrirt wurde, der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstand, nachdem die sauer gemachte Auflösung der Verbindung durch Ammoniak übersättigt wurde. Man untersucht sie zuerst, ob sie überhaupt noch feuerbeständige Basen enthält; dies geschieht dadurch, dafs man einige Tropfen davon auf Platinblech abdampft, und die abgedampfte Masse glüht. Zeigt sich kein Rückstand, so braucht man die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortzusetzen,

Digitized by Google

weil dann in der Flüssigkeit keine mehr enthalten sind; zeigt sich aber ein Rückstand, so können in der Flüssigkeit noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Natron und Kali zugegen sein.

Man übersättigt die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, um das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören; darauf erwärmt man sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und filtrirt den ausgeschiedenen, fein zertheilten Schwefel davon ab. Hierauf setzt man zur Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so daſs dies im Ueberschusse vorhanden ist, und erwärmt sie etwas damit, um das freie Kohlensäuregas zu verjagen. Der dadurch bewirkte Niederschlag kann Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten.

Man löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure, oder besser, etwas einer ziemlich verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so können alle drei Erden vorhanden sein; trübt sich aber die Flüssigkeit erst nach sehr langer Zeit, so ist bloſs Kalkerde vorhanden. Im erstern Falle setzt man darauf zu diesem Theile der verdünnten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure in einem sehr kleinen Ueberschuſs hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt den Niederschlag. Zu der filtrirten Flüssigkeit bringt man Ammoniak, um sie etwas damit zu übersättigen, und fügt darauf eine Auflösung von Oxalsäure oder von einem oxalsauren Salze hinzu. Erhält man dadurch eine weiſse Fällung, wenigstens nach einiger Zeit, so ist Kalkerde vorhanden, entsteht aber kein Niederschlag, so kann man von der Abwesenheit dieser Erde überzeugt sein.

Der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag kann aus Baryterde oder Strontianerde, oder aus beiden Erden zusammen bestehen, und auch noch Kalk-

Digitized by Google

erde enthalten, wenn die Gegenwart derselben sich in der abfiltrirten Flüssigkeit gezeigt hat; er ist hingegen frei davon, wenn darin keine Kalkerde gefunden ist. Um dies zu untersuchen, wird ein anderer Theil der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Erden mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Entsteht dadurch nach einiger Zeit eine Fällung, so wird dadurch die Gegenwart der Baryterde angezeigt. Die Flüssigkeit wird darauf von dem erhaltenen Niederschlage getrennt und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali versetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so war neben der Baryterde auch noch Strontianerde zugegen, welche allein oder mit Kalkerde vorhanden ist, wenn Kieselfluorwasserstoffsäure die Abwesenheit der Baryterde angezeigt hat.

Eine andere sichere Methode, den durch kohlensauren Ammoniak entstandenen Niederschlag der alkalischen Erden zu untersuchen, ist folgende: Nachdem man denselben in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, setzt man zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Erfolgt auch nach längerer Zeit keine Trübung, so enthielt der Niederschlag nur Kalkerde, deren Gegenwart man in andern Theilen der Auflösung durch andere Reagentien unmittelbar finden kann. Entsteht indessen durch schwefelsaure Kalkerde eine Fällung, so können in der chlorwasserstoffsauren Auflösung alle drei Erden vorhanden sein. Entsteht jene Fällung sogleich, so ist wahrscheinlich Baryterde vorhanden, entsteht sie erst nach längerer Zeit, so ist auf Gegenwart von Strontianerde zu schliefsen. Vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche man zu einem Theile der chlorwasserstoffsauren Auflösung setzt, überzeugt man sich bestimmt von der Gegenwart oder Abwesenheit der Baryterde. Im Falle der Anwesenheit derselben wird die vom Kieselfluorbaryum getrennte Flüssigkeit (nachdem man den Niederschlag aus derselben nach längerer Zeit sich gehörig hat absetzen lassen), oder bei Abwesenheit der

Digitized by Google

Baryterde wird die Flüssigkeit unmittelbar bis zur Trocknifs abgedampft, nachdem man vorher Schwefelsäure zugesetzt hat; der Ueberschufs der hinzugesetzten Schwefelsäure wird ebenfalls so vollständig wie möglich abgedampft. Das Abdampfen kann zuletzt im Platintiegel geschehen. Die trockene Masse wird mit Wasser behandelt, dasselbe lange mit derselben in Berührung gelassen und endlich filtrirt. Bekommt man in der abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst oxalsauren Alkalien eine Fällung, und in einer andern Menge derselben vermittelst Chlorbaryum ebenfalls (vorausgesetzt, dafs der Ueberschufs von Schwefelsäure von der trocknen Masse gänzlich verjagt worden war), so war neben Strontianerde noch Kalkerde vorhanden, deren Abwesenheit dargethan wird, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Fällungen durch Chlorbaryum und oxalsaures Alkali erzeugt werden.

Wenn Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden sind, so können in der davon abfiltrirten Flüssigkeit noch Talkerde, Natron und Kali zugegen sein, was auch der Fall sein kann, wenn durch die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks keine Fällung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung erfolgt ist. Im ersteren Falle mufs man wiederum die Vorsicht nicht versäumen, einige Tropfen von der Flüssigkeit, die von den kohlensauren Erden abfiltrirt worden ist, auf Platinblech zu verdampfen, und den abgedampften Rückstand zu glühen, um zu sehen, ob ein feuerbeständiger Rückstand bleibt oder nicht; denn im letztern Falle braucht die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortgesetzt zu werden. Es ist hierbei zu bemerken, dafs wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit blofs Alkalien als Chlormetalle vorhanden sind, man leicht beim Abdampfen einiger Tropfen der Flüssigkeit die kleine Menge der darin enthaltenen alkalischen Chlormetalle, bei Mangel an Vorsicht, verflüchtigen kann (S. 580.), was nicht so leicht der Fall ist, wenn gröfsere

Digitized by Google

Mengen der Flüssigkeit behutsam im Platintiegel verdampft werden, und zuletzt bei halb aufgelegtem Deckel der abgedampfte Rückstand geglüht wird.

Um die Gegenwart der beiden feuerbeständigen Alkalien, und auch die der Talkerde zu finden, setzt man zu einem Theile der Flüssigkeit eine Auflösung von phosphorsaurem Natron. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag, so ist zwar dadurch die Anwesenheit der Talkerde bewiesen, aber neben derselben kann auch noch Kali und Natron zugegen sein.

Ist indessen Talkerde nicht vorhanden, und ist deshalb keine Fällung erzeugt worden, so verdampft man den andern Theil der Flüssigkeit, zu welcher man kein phosphorsaures Natron gesetzt hat, bis zur Trocknifs, und glüht den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel, oder besser in einem kleinen Platintiegel, so lange, bis keine ammoniakalische Salze mehr verflüchtigt werden; darauf löst man den gröfsten Theil des geglühten Rückstandes, aber nicht den ganzen, in sehr wenigem Wasser auf, versetzt die Auflösung mit einer Auflösung von Platinchlorid und fügt dann Alkohol hinzu. Entsteht dadurch ein hellgelber Niederschlag, so ist Kali in der Verbindung enthalten. Bildet sich aber dadurch kein Niederschlag, so mufs Natron vorhanden sein, wenn man sich nämlich vorher von der Abwesenheit der Talkerde überzeugt hat, und doch weifs, dafs in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit noch feuerbeständige Bestandtheile enthalten sind.

Hat man indessen durch Platinchlorid die Gegenwart des Kali's gefunden, so kann noch neben demselben Natron vorhanden sein. Dies kann man jedoch, selbst bei einer überwiegenden Menge von Kali, sehr leicht entdecken, wenn man den kleinen Rest des noch nicht untersuchten geglühten Rückstandes auf Platindraht der Einwirkung der Löthrohrflamme unterwirft. Wird dann die äufsere Flamme des Löthrohrs violett gefärbt, so ist nur

Digitized by Google

Kali zugegen; ist sie aber stark gelb gefärbt, so ist entweder Natron allein, oder Natron und Kali zugleich darin enthalten, was sich dann schon durch die Wirkung des Platinchlorids ergiebt. Es ist schon S. 14. angeführt worden, dafs unter gewissen Umständen Platindraht allein der Löthrohrflamme eine schwach gelbliche Färbung ertheilen kann.

Ist indessen in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit wirklich Talkerde enthalten, wovon man sich durch die Auflösung des phosphorsauren Natrons leicht überzeugt, so ist die fernere Untersuchung schwieriger. Man wendet dann den andern Theil der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit an, zu welcher nicht phosphorsaures Natron hinzugesetzt worden ist. Wenn man bestimmt weifs, dafs die Basen in der zu untersuchenden Substanz als Chlormetalle, oder als salpetersaure Salze vorhanden sind, was man durch den andern Theil der Analyse, durch welchen die Säure gefunden wird, erfährt, und wenn auch durch die Analyse selbst nur Chlorwasserstoffsäure, oder Salpetersäure, aber keine Schwefelsäure hinzugekommen ist, so hat man nur nöthig, die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abzudampfen, und den Rückstand stark und anhaltend beim Zutritt der Luft in einem kleinen Platintiegel, oder, bei Gegenwart salpetersaurer Salze, in einem kleinen Porcellantiegel zu glühen. Im letztern Falle kann man die Zerstörung der Salpetersäure befördern, wenn man zu dem geschmolzenen Salze vorsichtig allmählig etwas von einer organischen Materie, die aber keine feuerbeständige Bestandtheile enthalten darf, hinzufügt, wodurch eine Verpuffung entsteht. Nach dem Glühen wird die zu untersuchende Masse mit Wasser behandelt. Bestand sie vor dem Glühen nur aus Chlormetallen, so ist durch's Glühen beim Zutritt der Luft das Chlormagnesium theilweise zersetzt worden, und es hat sich Talkerde gebildet, welche mit unzersetztem Chlormagnesium

verbunden ist. Die Menge des letzteren wird sehr unbedeutend, wenn die trockene Masse im Platintiegel einige Male von Neuem zum Glühen gebracht, vor jedem neuen Glühen aber mit etwas Wasser befeuchtet und ein Stückchen kohlensaures Ammoniak darauf gelegt wird. Durch die Behandlung mit Wasser bleibt Talkerde ungelöst, während die Alkalien als Chlormetalle sich darin auflösen und in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten sind. Diese kann nun entweder Chlorkalium, oder Chlornatrium, oder auch beide zugleich enthalten; man überzeugt sich davon auf die Weise, wie es S. 654. gezeigt worden ist.

Bestand indessen die Masse vor dem Glühen aus salpetersauren Salzen, so ist durch's Glühen die salpetersaure Talkerde in reine Talkerde verwandelt worden, die durch Wasser nicht aufgelöst wird, während die Alkalien, im salpetrichtsauren oder kohlensauren Zustande, sich darin auflösen und in der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit erkannt werden können.

Wenn aber in der zu untersuchenden Substanz die Basen an Schwefelsäure gebunden sind, so mufs der Gang der qualitativen Untersuchung ein ganz anderer sein, da die schwefelsaure Talkerde eben so wenig wie die schwefelsauren Alkalien durch's Glühen zersetzt wird. Andere Verbindungen, als schwefelsaure Salze, salpetersaure Salze oder Chlormetalle, können, wenn Talkerde zugegen ist, nicht füglich in leicht auflöslichen Substanzen enthalten sein. Wenn nun Schwefelsäure zugegen ist, so dampft man die Flüssigkeit ab, und glüht den Rückstand, um alle durch die Untersuchung erzeugte ammoniakalische Salze zu verjagen. Enthält die zu untersuchende Verbindung, aufser schwefelsauren Salzen, noch salpetersaure Salze oder Chlormetalle, so setzt man zu der geglühten Masse etwas Schwefelsäure, und verdampft den hinzugesetzten Ueberschufs derselben durch gelindes Glühen. Man löst darauf den Rückstand in Wasser auf, und setzt

zu

Digitized by Google

zu der Auflösung eine Auflösung von essigsaurer Baryterde im Ueberschusse, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit enthält überschüssig zugesetzte essigsaure Baryterde, essigsaure Talkerde, und die Alkalien, wenn diese zugegen sind, an Essigsäure gebunden. Man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den trocknen Rückstand in einem kleinen Porcellanschälchen, oder besser in einem Platintiegel, in welchem auch vorher die Abdampfung geschieht. Nach dem Glühen übergiefst man den Rückstand mit Wasser; es bleiben dann kohlensaure Baryterde und kohlensaure Talkerde, oder, wenn das Glühen sehr stark gewesen ist, reine Talkerde ungelöst zurück, während die Alkalien, wenn diese zugegen sind, als kohlensaure Alkalien aufgelöst werden. Es ist nun leicht, sich von der Gegenwart und der Natur der Alkalien in der Auflösung zu überzeugen, besonders wenn man sie durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt.

D. Bei dem Gange dieser Untersuchung ist es unmöglich, sich von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen. Man erkennt dasselbe, wenn ein Theil der zu untersuchenden Substanz mit reiner Kaliauflösung übergossen und etwas erwärmt wird. Es zeigt sich dann ein ammoniakalischer Geruch, und ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab bringt über der Oberfläche weifse Nebel hervor.

2) *Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.*

Man übergiefst zuerst einen Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um durch entstehendes Brausen sich von der Gegenwart der Kohlensäure oder des Schwefels zu überzeugen. Ist das mit Brausen entweichende Gas ge-

ruchlos, so ist von diesen nur Kohlensäure vorhanden; hat es aber den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist Schwefel als Schwefelmetall in der Verbindung. In diesem Falle kann übrigens auch noch Kohlensäure vorhanden sein, deren Gegenwart man bei dem ferneren Gange der Analyse findet.

Einen andern Theil der Auflösung der Verbindung, die neutral, oder wenigstens doch nicht sauer sein mufs, versetzt man mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Statt der Chlorbaryumauflösung nimmt man eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, wenn in der Verbindung Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalten sind. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so können Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, oder auch Borsäure in der Verbindung zugegen sein. Auch wenn Kohlensäure vorhanden ist, so wird durch diese ebenfalls ein Niederschlag beim Hinzufügen einer Auflösung eines Baryterdesalzes entstehen.

Man setzt darauf zum Niederschlage verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, oder statt dieser verdünnte Salpetersäure, wenn salpetersaure Baryterde angewandt ist. Wird der durch das Baryterdesalz entstandene Niederschlag hierdurch, nach einem Zusatze einer gehörigen Menge von Wasser, vollständig aufgelöst, so ist keine Schwefelsäure in der Verbindung enthalten. Löst er sich mit Brausen auf, und erscheint er nicht wieder, wenn man die saure Auflösung, die aber doch nicht zu viel Säure, sondern nur so wenig wie möglich enthalten mufs, kocht und mit Ammoniak sättigt, so rührt der durch das Baryterdesalz erzeugte Niederschlag wohl nur von Kohlensäure her, deren Gegenwart man auch schon vorher gefunden hat; indessen wenn auch Borsäure durch die Auflösung des Baryterdesalzes gefällt wurde, so kann in den meisten Fällen die borsaure Baryterde aus einer sauren Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, da dieselbe in geringen Mengen von Auflösungen der

Ammoniaksalze, von Chlorbaryum und andern Salzen auflöslich ist.

Löst sich der Niederschlag unter Brausen in der Säure auf, und erscheint er durch Sättigung mit Ammoniak wieder, so war Kohlensäure mit einer oder mehreren der genannten Säuren vorhanden. Ist dies indessen nicht der Fall, so können noch Phosphorsäure, Arseniksäure, selbst auch, doch unwahrscheinlicher, Borsäure in der Verbindung enthalten sein.

Die Gegenwart der Arseniksäure erkennt man durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Anwesenheit eines Metalloxydes kann die Farbe des dadurch entstehenden Niederschlages nicht füglich undeutlich machen; denn wenn jene Säure vorhanden ist, so können nur Alkalien zugegen sein, weil die Arseniksäure mit Erden und Metalloxyden im Wasser unlösliche Verbindungen bildet, wenn dieselben nicht sauer sind. Man kann sich auch noch leichter durch das Löthrohr von der Anwesenheit der Arseniksäure überzeugen.

Die Gegenwart der Borsäure erkennt man, wenn man zu der Verbindung Schwefelsäure und Alkohol setzt und diesen anzündet, an der grünlichen Farbe der Flamme des letztern; die Gegenwart der Phosphorsäure ist indessen weit schwerer zu entdecken. Hat man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure und der Borsäure überzeugt, so wird die Gegenwart der Phosphorsäure dadurch bewiesen, dafs die concentrirte Auflösung der Verbindung, mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium versetzt, einen Niederschlag erzeugt, der durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verschwindet, und durch Sättigung mit Ammoniak wieder erscheint. Sind aber jene Säuren, oder nur eine oder einige derselben vorhanden, so mufs man sich auf andere Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen.

Ist nun von jenen Säuren blofs Arseniksäure vor-

Digitized by Google

handen, so scheidet man diese durch Schwefelwasserstoffwasser ab. Man setzt so viel von diesem hinzu, dafs die Flüssigkeit, nachdem sie vorher sauer gemacht worden ist, stark danach riecht, kocht sie auf, und scheidet das abgeschiedene Schwefelarsenik ab. In der abfiltrirten und vom Schwefelwasserstoff gänzlich befreiten Flüssigkeit kann man sich dann, nachdem sie gesättigt ist, durch Auflösungen von Chlorbaryum oder Chlorcalcium von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen. Ist indessen Borsäure vorhanden, so kann man schon die Anwesenheit der Phosphorsäure dadurch erkennen, dafs der Niederschlag, der durch Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum hervorgebracht wird, nicht beim Zusatz von vielem Wasser verschwindet, und auch nicht in sehr geringen Mengen von Auflösungen ammoniakalischer Salze, von Chlorbaryum, Chlorcalcium und andern Salzen auflöslich ist, was der Fall sein würde, wenn blofs Borsäure zugegen wäre.

Die Gegenwart der Phosphorsäure kann, wenn man die Arseniksäure von ihr getrennt hat, am sichersten oft durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefunden werden, wenn man die Vorsichtsmaafsregeln anwendet, welche S. 258. und 262. angegeben sind. Besonders wichtig ist es, nach Entfernung der Arseniksäure aus der Auflösung alles Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen, weil sonst durch den Zusatz von Silberoxydauflösung eine schwarze Fällung von Schwefelsilber entstehen könnte.

Ist nun in der concentrirten Auflösung der Verbindung durch eine Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt worden, der durch hinzugesetzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht wieder verschwindet, oder wovon nur ein Theil aufgelöst wird, so ist in der Verbindung Schwefelsäure vorhanden. Ob nun neben dieser noch Arseniksäure, Phosphorsäure oder Borsäure zugegen sind, erfährt man bei

Untersuchung der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist.

Von der Gegenwart einer Chlorverbindung überzeugt man sich, wenn in der Auflösung der zu untersuchenden Substanz eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag bewirkt, der durch verdünnte Salpetersäure nicht wieder verschwindet.

Von der Gegenwart der Salpetersäure endlich überzeugt man sich dadurch, dafs man etwas der Verbindung im festen Zustande auf glühenden Kohlen behandelt, wodurch bei Anwesenheit dieser Säure ein verpuffendes Geräusch entsteht. Auch die andern Methoden, diese Säure zu entdecken, welche S. 234. angeführt worden sind, können hier angewandt werden.

IX. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich im Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren auflöslich sind, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 615. aufgeführt worden sind.*

Zu diesen Verbindungen gehören die, welche S. 628. genannt sind. Aufser diesen können nach dieser Anleitung noch alle Legirungen untersucht werden, welche die Metalle der Basen enthalten, die S. 615. aufgezählt worden sind.

Die zu untersuchende Verbindung wird zuerst mit Wasser behandelt. Löst sich ein Theil derselben darin auf, so wird diese Auflösung eben so untersucht, wie es im achten Abschnitt angegeben worden ist. — Löst sie sich nicht darin auf, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure, oder, wenn Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilber-

oxydul vorhanden sind, in Salpetersäure auf. Die Einwirkung unterstützt man durch die Wärme, besonders wenn Schwefelmetalle zugegen sind. In diesem Falle kann man sich häufig auch mit vielem Vortheile des Königswassers bedienen, welches, wie schon S. 539. erwähnt wurde, auch Verbindungen angreift, auf welche Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure einzeln ohne Wirkung sind.

Auf dieselbe Weise, wie man mit im Wasser ganz unlöslichen Substanzen verfährt, behandelt man den Theil der Verbindung, der als Rückstand bleibt, wenn die Verbindung theilweise durch Wasser aufgelöst worden ist.

Die Metalllegirungen sind meistentheils in Salpetersäure, einige wenige auch schon in Chlorwasserstoffsäure löslich; noch andere werden nur durch Königswasser gelöst. Man ersieht dies aus der Löslichkeit der einzelnen Metalle in den verschiedenen Säuren, von welcher im dritten Abschnitt der ersten Abtheilung dieses Bandes gehandelt worden ist.

1) *Gang der Analyse, um die Basen zu finden.*

Der Gang der Analyse, um in der sauren Auflösung die Basen zu finden, ist wohl in vielen Stücken dem ähnlich, der im achten Abschnitte bei der Analyse der im Wasser löslichen Verbindungen angegeben ist; er erhält indessen einige Modificationen, weil es bei der vorhergehenden Anleitung nicht nöthig war, Rücksicht auf Erden und eigentliche Metalloxyde zu nehmen, wenn Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und selbst auch in manchen Fällen Borsäure vorhanden waren, und weil umgekehrt, wenn diese zugegen waren, die Abwesenheit jener dadurch schon hinlänglich bewiesen wurde, da die Verbindungen, welche sie unter einander bilden, im Was-

Digitized by Google

ser unlöslich sind, wenigstens wenn sie keinen grofsen Ueberschufs von Säure enthalten. Aus demselben Grunde war es nicht nöthig, auf Schwefel zu untersuchen, wenn eigentliche Metalloxyde in der Verbindung zugegen waren.

A. Man setzt zur sauren Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, und behandelt darauf den entstandenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gerade auf dieselbe Weise, wie es in der vorhergehenden Anleitung, S. 644., angegeben worden ist. Ist Arseniksäure in der Verbindung, so wird diese ebenfalls durch Schwefelwasserstoffwasser nach einiger Zeit gefällt, und das gebildete Schwefelarsenik löst sich auch im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf. Wenn nun zu gleicher Zeit noch Zinnoxyd und Antimonoxyd vorhanden sind, so ist es oft schwer, die Gegenwart dieser drei Substanzen mit Sicherheit zu erkennen. Die Anwesenheit der Arseniksäure erkennt man dann leicht, wenn die Verbindung vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda behandelt wird; die Gegenwart des Antimonoxyds durch die in's Oraniengelbe fallende Farbe des Niederschlags, wenn die mit Wasser verdünnte Auflösung der Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird; aber schwerer ist es dann bei Anwesenheit dieser beiden Substanzen zu bestimmen, ob Zinnoxyd noch zugegen sei oder nicht. Am besten ist es dann, die aus der mit Wasser verdünnten Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle zu trocknen, und sie in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, stark, und wo möglich beim Ausschlufs der Luft, zu erhitzen, wodurch Schwefelarsenik und Schwefel sublimirt werden, und Schwefelzinn und Schwefelantimon im Minimum von Schwefel zurückbleiben. Man löst diese in concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen auf. Die mit Wasser verdünnte Auflösung enthält dann Anti-

Digitized by Google

monoxyd, und auch Zinnoxydul, wenn Zinnoxyd in der Verbindung enthalten war; die Gegenwart desselben kann durch Goldauflösung dann leicht entdeckt werden.

Haben sich die durch Schwefelwasserstoffwasser aus der sauren Auflösung der Verbindung gefällten Schwefelmetalle nicht gänzlich oder gar nicht in Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein. Man erkennt diese Metalle gerade eben so, wie es in dem vorhergehenden Abschnitte, S. 646., angegeben worden ist.

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage getrennt ist, der durch Schwefelwasserstoffwasser entstanden war, wird darauf auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitt erwähnt worden ist, untersucht, ob noch feuerbeständige Basen darin enthalten sind. Ist dies der Fall, so übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, und fügt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag kann herrühren von der Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nikkeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde; es können aber auch in diesem Niederschlage noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten sein, wenn diese an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden sind. Diesen Niederschlag behandelt man im Anfange fast eben so, wie es bei Untersuchung der unter ähnlichen Umständen gefällten Basen im vorigen Abschnitt angegeben worden ist. Er wird mit Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser digerirt, und die filtrirte Auflösung im ersteren Falle mit Salpetersäure erhitzt.

Darauf setzt man zur Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure. Sind Baryterde und Strontianerde in der Auflösung enthalten, so werden sie dadurch, besonders erstere, vollständig, wenn auch nicht sogleich, doch nach

einiger Zeit als schwefelsaure Baryterde und Strontianerde niedergeschlagen. Auch Kalkerde, wenn eine grofse Menge davon vorhanden und die Auflösung nicht zu verdünnt ist, wird zum Theil gefällt. Man filtrirt den Niederschlag, ohne ihn auszusüfsen, und behandelt ihn darauf mit vielem Wasser; wird dadurch keine schwefelsaure Kalkerde aufgelöst, so kann er nur schwefelsaure Strontianerde und Baryterde enthalten; wird aber ein Theil davon aufgelöst, so kann neben der Baryterde und Strontianerde noch Kalkerde zugegen sein. Von der Gegenwart derselben in der filtrirten Flüssigkeit kann man sich dann leicht durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes überzeugen. Den ungelösten Rückstand, der aus schwefelsaurer Strontianerde und Baryterde bestehen kann, prüft man durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitte, S. 651., angegeben worden ist.

Die von den schwefelsauren Erden abfiltrirte saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Es werden dadurch vorzüglich nur Eisenoxyd und Thonerde gefällt, aber auch Talkerde, wenn Phosphorsäure in der Flüssigkeit ist. Man behandelt den Niederschlag mit einer Auflösung von reinem Kali und kocht ihn damit, wodurch Eisenoxyd und Talkerde unaufgelöst bleiben, und ihre Phosphorsäure gröfstentheils verlieren, während Thonerde sich auflöst und aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen werden kann. In dem unaufgelöst gebliebenen Rückstand erkennt man leicht die Gegenwart des Eisenoxyds durch's Löthrohr, die der Talkerde aber schwerer. Man mufs deshalb diesen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigen, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, der gröfste Theil der Talkerde aber aufgelöst bleibt, und in dieser Auflösung durch verschiedene Reagentien erkannt werden kann (S. 40.). Zweckmäfsiger in diesem Falle ist es indes-

sen, die Talkerde von Eisenoxyd vermittelst der Auflösung eines bernsteinsauren Alkali's zu trennen; man sättigt zu diesem Ende die Auflösung mit Ammoniak, oder setzt einen sehr kleinen Ueberschuſs desselben hinzu, so indessen, daſs der gröſste Theil des Eisenoxyds aufgelöst bleibt, worauf man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd fällt. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist dann die ganze Menge der Talkerde enthalten, die mit dem Eisenoxyd verbunden war.

In der Flüssigkeit, die von dem durch Uebersättigung mit Ammoniak entstandenen Niederschlage, der Eisenoxyd, Thonerde und Talkerde enthalten kann, abfiltrirt worden ist, kann auch die gröſsere Menge des Nikkeloxyds, Kobaltoxyds, Manganoxyduls und des Zinkoxyds zugegen sein. Sie wird ganz eben so geprüft, wie es im vorigen Abschnitte, S. 650., angegeben worden ist.

C. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstand, nachdem vorher die Auflösung durch Ammoniak übersättigt worden war, wird zuerst untersucht, ob sie noch feuerbeständige Bestandtheile enthält, und wenn dies der Fall ist, gerade so untersucht, wie es bei der Flüssigkeit im Theile *C.* des vorigen Abschnittes, S. 650., gezeigt worden ist. — Es ist nur noch zu bemerken, daſs es kaum nöthig ist, auf die Anwesenheit der Alkalien zu untersuchen, weil diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, im Wasser auflösliche Salze bilden.

Digitized by Google

2) *Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.*

Die Auffindung mancher derselben ist weit schwieriger bei diesen Verbindungen, als bei denen, die im Wasser löslich sind.

Die Anwesenheit der Kohlensäure in allen, und des Schwefels in einigen dieser zu untersuchenden Substanzen erkennt man durch das Brausen, das entsteht, wenn ein Theil der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist nur Kohlensäure in der Verbindung, riecht es aber nach Schwefelwasserstoffgas, so können Schwefel und Kohlensäure zusammen in der Verbindung enthalten sein. In diesem Falle untersucht man das entweichende Gas auf Kohlensäure. Man übergiefst deshalb die zu untersuchende Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Korke verschlossen wird, der mit einem kleinen, zweimal rechtwinklicht gebogenen Entbindungsrohre versehen ist, und leitet das Gas durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium, zu der man etwas Ammoniak gesetzt hat, oder fast besser noch durch Kalkwasser. Entsteht durch das durchströmende Gas ein weifser Niederschlag, der sich mit Brausen in Chlorwasserstoffsäure löst, so ist Kohlensäure in der Verbindung. Es ist hierbei nothwendig, die Flüssigkeit gegen den Zutritt der Luft zu schützen.

Ein Theil der Verbindung wird in Chlorwasserstoffsäure, oder bei Anwesenheit von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst. Zu der mit Wasser verdünnten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, oder, wenn statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure angewandt ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein wei-

Digitized by Google

fser Niederschlag, so ist in der Verbindung Schwefelsäure enthalten. Wird ein Theil der Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entwickelung von rothen Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, und giebt dann erst die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit einen Niederschlag, wenn eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde hinzugefügt wird, so ist in der Verbindung ein Schwefelmetall. Wenn der Schwefel an Quecksilber gebunden ist, mufs statt der Salpetersäure Königswasser genommen werden. In diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. (Man vergleiche hiermit das, was im sechsten Abschnitte, S. 629., gesagt worden ist.)

Man löst einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten Auflösung etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weifser käsichter Niederschlag, so ist ein Chlormetall in der Verbindung. Da Quecksilberchlorür nicht in Salpetersäure, sondern nur in Königswasser löslich ist, so mufs, wenn dies vorhanden ist, ein Theil der Verbindung mit Kaliauflösung auf die Weise behandelt werden, wie es S. 636. angegeben worden ist.

Darauf untersucht man, ob die Verbindung, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben jene grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt.

Von der Gegenwart der Salpetersäure überzeugt man sich, wenn man einen Theil der Verbindung auf glühenden Kohlen behandelt. Durch das Löthrohr findet man die Gegenwart der Arseniksäure (S. 337.).

Die Gegenwart der Phosphorsäure ist sehr schwer in diesen Verbindungen zu entdecken. Durch's Löthrohr untersucht man die Substanz, nach Berzelius Angabe (S. 266.), wenn man sich vorher von der Abwesenheit

Digitized by Google

der Arseniksäure, der Schwefelsäure und des Schwefels, und, nach Fuchs Angabe, wenn man sich vorher von der Abwesenheit der Borsäure überzeugt hat. Auf nassem Wege ist die Auffindung dieser Säure mit Schwierigkeiten verknüpft. Bestehen die Basen der zu untersuchenden Verbindung nur aus Metalloxyden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so untersucht man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagens bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, auf Phosphorsäure, nach der Methode, wie sie S. 262. angeführt worden ist; vorher mufs aber die Auflösung durch Erhitzen von dem Schwefelwasserstoff befreit werden. Es versteht sich ferner von selbst, dafs wenn man die Phosphorsäure in dieser Flüssigkeit durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entdecken will, die Verbindung in Salpetersäure und nicht in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst sein mufs. Fällt man die Phosphorsäure durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, nachdem man die Flüssigkeit vorher ammoniakalisch gemacht hat, so mufs man sich immer überzeugen, dafs der entstandene Niederschlag wirklich phosphorsaure Kalkerde oder Baryterde sei. Zu dem Ende untersucht man ihn auf Borsäure, und überzeugt sich dann durch's Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure.

Bestehen die Basen hingegen aus solchen Metalloxyden, die aus der ammoniakalisch gemachten sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden, also aus Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, so versetzt man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagens bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und digerirt sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht; darauf trennt man sie von dem abgeschiedenen Schwefel durch Filtration, und untersucht sie auf dieselbe Weise.

Digitized by Google

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, daſs man immer Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure nehmen muſs, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anwenden will.

Bestehen die Basen aus Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, so ist die Auffindung der Phosphorsäure schwer, vorzüglich wenn zugleich auch Metalloxyde zugegen sind, die nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden können. Sind hingegen diese Erden allein oder mit solchen Metalloxyden in der Verbindung, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden können, so kann die Phosphorsäure auf folgende Weise gefunden werden: Die saure Auflösung, nachdem die Metalloxyde, die durch Schwefelwasserstoffwasser niedergeschlagen werden können, durch dasselbe entfernt worden sind, wird durch Ammoniak übersättigt. Dadurch werden die Erden gefällt, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind. Waren nun bloſs Kalkerde, Strontianerde und Baryterde zugegen, so ist die Fällung derselben durch Ammoniak ein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man muſs sich nur in dem Niederschlage von der Abwesenheit der Borsäure, und durch das Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure überzeugen. Ist auch Talkerde zugegen, so wird sie bei Gegenwart von Phosphorsäure durch Ammoniak ebenfalls gefällt, wenn auch so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit ist, daſs bei Abwesenheit der Phosphorsäure die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt werden würde. Auch die Thonerde wird gefällt, aber die Fällung derselben durch Ammoniak ist kein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man muſs die gefällte Thonerde auf einen Phosphorsäuregehalt auf die Weise untersuchen, wie es S. 261. angeführt worden ist.

Sind nun aber diese Erden in der zu untersuchenden Substanz zugleich mit Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nikkeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, und

Digitized by Google

noch mit Metalloxyden zugleich vorhanden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so mufs die Untersuchung auf eine ganz andere Weise angestellt werden. Man löst die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure, oder, wenn man bei der Auffindung der Phosphorsäure nicht eine Silberoxydauflösung anwenden will, in Chlorwasserstoffsäure auf, und schlägt durch Schwefelwasserstoffwasser die dadurch fällbaren Metalloxyde nieder; die abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffwasser riecht, und versetzt sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Baryterde und Strontianerde gefällt werden. Auch die Kalkerde kann dadurch niedergeschlagen werden, wenn noch zu der Flüssigkeit eine hinlängliche Menge von Alkohol hinzugesetzt wird. Man filtrirt die Flüssigkeit vom erhaltenen Niederschlage ab, und erhitzt sie, im Fall, dafs auch Kalkerde gefällt worden ist, so lange, bis der Alkohol sich davon verflüchtigt hat. Wenn nun weder Talkerde noch Thonerde vorhanden sind, sondern nur Metalloxyde, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt werden können, so macht man die Flüssigkeit ammoniakalisch, fällt die Oxyde durch dieses Reagens, und findet die Phosphorsäure auf die beschriebene Weise in der abfiltrirten Flüssigkeit. Sind jene beiden Erden aber auch zugegen, so setzt man zu der Flüssigkeit, ohne Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt zu haben, eine Auflösung von reinem Kali im Ueberschufs, und kocht das Ganze. Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Talkerde werden gefällt, freilich in den meisten Fällen mit kleinen Antheilen von Phosphorsäure, doch ist der gröfsere Theil derselben noch in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten, und kann in dieser nun auf die Weise entdeckt werden, dafs man die Auflösung etwas mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn vorher Schwefelsäure zur Fäl-

Digitized by Google

lung der Baryterde, Strontianerde, oder auch der Kalkerde hinzugesetzt worden ist; man filtrirt denselben, und in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt dann Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor. — Wenn aber Zinkoxyd und Thonerde zugegen sind, so löst sich die Phosphorsäure, wenn sie vorhanden ist, mit ihnen in reinem Kali auf. Ist Zinkoxyd allein vorhanden, so schlägt man es aus der Auflösung in Kali durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nieder, und findet dann in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure. Ist Thonerde allein in der alkalischen Auflösung enthalten, so findet man dann die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 261. angegeben worden ist. Sind aber beide zusammen vorhanden, so wird zu der Auflösung im Kali Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt. Hierdurch wird nur das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, die Thonerde aber bleibt mit der Phosphorsäure aufgelöst, wenn eine hinreichende Menge vom Kali vorhanden ist. Nachdem man in der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört hat, findet man die Gegenwart der Phosphorsäure und der Thonerde nach der S. 261. angeführten Methode.

Die Analyse der oxydirten im Wasser unlöslichen Verbindungen kann sehr erleichtert werden, wenn man die zu untersuchende Substanz mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und das Gemenge, am besten in einem Platintiegel, schmilzt. Das Schmelzen erfordert eine gröſsere Hitze, als die ist, welche durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorgebracht werden kann, und muſs durch Kohlenfeuer bewirkt werden. Die geschmolzene Masse wird längere Zeit mit Wasser digerirt und das Aufgelöste vom Ungelösten durch ein Filtrum getrennt. Letzteres wird ausgesüſst.

Man

Digitized by Google

Man hat bei dieser Methode den grofsen Vortheil, die Säuren, getrennt von den Basen, in der Auflösung zu erhalten. Das Unaufgelöste besteht aus den Basen; sie sind theils im kohlensauren Zustande, wie die alkalischen Erden, theils blofs als Oxyde darin enthalten, theils aber auch kann sich die Base in Metall verwandelt haben, wie das Silberoxyd und das Goldoxyd. Bei Anwesenheit dieser wendet man beim Schmelzen keinen Platintiegel an, weil derselbe durch die Metalle verdorben wird; es mufs dann ein Porcellantiegel genommen werden. Auch selbst bei Gegenwart von Bleioxyd, Wismuthoxyd oder andern leicht reducirbaren Metalloxyden wendet man sicherer einen Porcellantiegel an.

Das Ungelöste wird durch Digestion in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Besser ist es, den Niederschlag etwas zu trocknen, um ihn vom Filtrum so viel wie möglich trennen zu können, und ihn ohne dieses in der Säure aufzulösen, als wenn man das ganze Filtrum mit dem Ungelösten mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Es ist dies besonders nöthig, wenn man statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure zur Auflösung wählen mufs, im Fall nämlich Oxyde vorhanden sind, die nur in dieser Säure auflöslich sind.

Die Auflösung der Basen in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure wird, um diese zu finden, gerade so behandelt, wie es im achten Abschnitt dieser Abtheilung, S. 643., ausführlich gezeigt worden ist. Denn da die Basen von allen Säuren, wie Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, mit welchen sie im Wasser unlösliche Verbindungen bildeten, vollständig getrennt sind, so hat die Bestimmung derselben keine Schwierigkeit, und geschieht nach der so eben angeführten Anleitung.

Nur die Thonerde, wenn sie unter den Basen vorhanden ist, kann, wenn die Verbindung mit kohlensaurem Alkali geschmolzen worden ist, in die wäfsrige Auflösung der geschmolzenen Masse übergehen. — Es ist ferner zu

Digitized by Google

bemerken, dafs man, wenn Oxyde des Quecksilbers in der zu untersuchenden Substanz vorhanden waren, dieselbe nicht mit kohlensaurem Alkali schmelzen darf, indem das Quecksilber sich bekanntlich verflüchtigt.

Die wäfsrige Auflösung der mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Masse enthält die Säuren der Verbindung, namentlich die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure, so wie das Chlor. Die Säuren sind an das Alkali gebunden (das Chlor an das Metall desselben); aufserdem aber enthält die Auflösung überschüssiges kohlensaures Alkali. Es ist sehr leicht, die Gegenwart oder Abwesenheit dieser Säuren zu finden; man braucht nur den Gang, um die Säuren zu finden, im achten Abschnitte dieser Abtheilung, S. 657., zu befolgen. Man mufs indessen nicht vergessen, dafs die Auflösung freies kohlensaures Alkali enthält.

War Thonerde in der zu untersuchenden Substanz, so ist, wie schon oben bemerkt wurde, dieselbe in der alkalischen Auflösung der Säuren. Wird diese Auflösung vorsichtig nach und nach mit einer Säure gesättigt, so zeigt sich bei Anwesenheit von Thonerde eine Fällung, die durch mehr hinzugefügte Säure wieder aufgelöst wird. Wird dann zu der sauren Flüssigkeit Ammoniak gesetzt, so scheidet sich die Thonerde (an Phosphorsäure oder Arseniksäure, wenn diese vorhanden sind, gebunden) als Niederschlag aus.

Die Gegenwart der Salpetersäure und der Kohlensäure können bei diesem Gange der Untersuchung nicht gefunden werden; erstere, weil sie beim Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, letztere, weil ein Ueberschufs von kohlensaurem Alkali bei der Untersuchung angewandt worden ist. Man erkennt diese in andern Theilen der zu untersuchenden Substanz.

Besteht die zu untersuchende Verbindung aus im Wasser unlöslichen Schwefelmetallen, so können auch diese auf eine ähnliche Weise behandelt werden.

Digitized by Google

Man mengt sie in fein gepulvertem Zustande mit dem Zweifachen ihres Gewichtes von kohlensaurem Kali oder Natron und mit dem Vierfachen von salpetersaurem Kali oder Natron. Das Gemenge schmilzt man in einem kleinen Porcellantiegel, und da es wegen des Zusatzes des salpetersauren Alkali's leicht schmelzbar ist, über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Wird die geschmolzene oxydirte Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses schwefelsaures, so wie überschüssiges kohlensaures, auch vielleicht noch etwas salpetersaures und salpetrichtsaures Alkali auf, und ungelöst bleiben die Metalle im oxydirten Zustande. — Diese Methode bei der Zersetzung der Schwefelmetalle ist zwar in gewissen Fällen vortheilhaft, in den meisten ist sie indessen der gewöhnlichen Methode, die Schwefelmetalle vermittelst Salpetersäure oder Königswasser aufzuschliefsen, nicht vorzuziehen. Sie ist besonders anzuwenden, wenn unter den Schwefelmetallen sich Schwefelblei befindet.

Die Legirungen müssen immer auf die gewöhnliche Methode durch Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst werden. Nur die qualitative Untersuchung der Arsenikmetalle kann mit sehr vielem Vortheile auf die so eben angeführte Weise, vermittelst eines Gemenges von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, bewerkstelligt werden. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses dann neben kohlensaurem, salpetersaurem und salpetrichtsaurem auch arseniksaures Alkali auf. Die Metalle bleiben als Oxyde, ganz befreit von aller Arseniksäure, im Wasser ungelöst, und können bei Abwesenheit dieser Säure leicht untersucht werden.

Digitized by Google

X. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die S. 615. aufgeführt worden sind.*

Ist die zu untersuchende Verbindung zuerst mit Wasser, und darauf mit einer Säure behandelt worden, und bleibt dann noch ein unlöslicher Rückstand, so kann dieser vorzüglich nur aus den Substanzen bestehen, von denen im siebenten Abschnitte, S. 638., die Rede gewesen ist; nämlich aus schwefelsaurer Baryterde, schwefelsaurer Strontianerde, schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorsilber.

Man schmilzt die Verbindung mit ungefähr dem Doppelten oder Dreifachen ihres Gewichtes an trocknem kohlensauren Natron oder Kali. Weifs man, dafs kein Chlorsilber vorhanden ist, so kann dies in einem Platintiegel geschehen, doch mufs man beim Gebrauch desselben auch dann noch vorsichtig sein, wenn schwefelsaures Bleioxyd zugegen ist, und den Tiegel nur schwach glühen. Man kann sich in den meisten Fällen nicht eben so gut eines kleinen Porcellantiegels, aus oben, S. 672., angeführten Gründen, bedienen. Wenn Chlorsilber indessen vorhanden ist, mufs das Schmelzen immer im Porcellantiegel geschehen. Nach dem Erkalten übergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, und läfst sie darin aufweichen; man digerirt sie darauf mit mehr Wasser und filtrirt den unlöslichen Rückstand ab. Die klare Flüssigkeit übersättigt man nun mit Salpetersäure; in dem einen Theile derselben findet man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Gegenwart der Schwefelsäure; in dem andern Theile erkennt man durch eine

Digitized by Google

Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Gegenwart von Chlornatrium, wenn Chlorsilber vorhanden gewesen ist.

Der Rückstand kann aus kohlensaurer Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd bestehen; er kann auch metallisches Silber enthalten, wenn Chlorsilber vorhanden gewesen ist. Das Silber liegt als ein metallisches Korn am Boden des Tiegels, wenn beim Schmelzen eine aufserordentlich starke Hitze angewandt worden ist; war sie weniger stark, so dafs das Ganze nicht ordentlich hat schmelzen können, so bleibt es als fein zertheiltes Silber bei der Behandlung mit Wasser zurück. Der Rückstand wird in Salpetersäure aufgelöst, indessen, wenn Silber und kohlensaures Bleioxyd nicht zugegen sind, so bedient man sich besser dazu der Chlorwasserstoffsäure. Ein kleiner Theil der Auflösung wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd untersucht; ist dies vorhanden, so wird das entstandene Chlorsilber abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt; entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so beweist dies die Gegenwart des Bleioxyds.

Sind Silberoxyd und Bleioxyd in der Verbindung enthalten, so wird der gröfsere Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, um diese beiden Basen dadurch zu fällen. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, die nun noch Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten kann, wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Entsteht nach einiger Zeit eine Fällung, so wird dadurch die Gegenwart der Baryterde angezeigt. Die Flüssigkeit trennt man darauf von dem erhaltenen Niederschlage; wird durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, oder durch sehr verdünnte Schwefelsäure, sogleich ein Niederschlag erzeugt, so ist Strontianerde entweder allein, oder in Verbindung mit Kalkerde vorhanden. Um sich hiervon zu überzeugen, filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Strontianerde, wenn sie sich ge-

Digitized by Google

zeigt hat, und sättigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak; entsteht dann beim Hinzutröpfeln einer Auflösung von einem oxalsauren Salze ein weifser Niederschlag, so ist auch noch Kalkerde zugegen.

Mehrere saure phosphorsaure und einige saure arseniksaure Salze, so wie einige andere Verbindungen, werden durch starkes Glühen in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich. Von der Anwesenheit der Arseniksäure, so wie von der mehrerer Metalloxyde, kann man sich in diesen Salzen leicht durch das Löthrohr überzeugen; die Anwesenheit der Phosphorsäure läfst sich aber schwieriger durch das Löthrohr finden. Man mufs die gepulverte Substanz in einer kleinen Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure übergiefsen, damit erwärmen und selbst einige Zeit kochen. Die unlösliche Substanz wird dadurch zersetzt, und löst sich dann in hinzugesetztem Wasser auf, wenn nicht die Base von der Art ist, dafs sie mit Schwefelsäure eine unlösliche oder sehr schwerlösliche Verbindung bildet, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde. Diese vier Basen unterscheidet man nach der Anleitung, die so eben gegeben worden ist; die Auflösung aber wird nach der Anleitung im neunten Abschnitte dieser Abtheilung untersucht.

Man kann auch bei der qualitativen Analyse dieser Verbindungen diese mit kohlensaurem Kali oder Natron schmelzen, und den Gang einschlagen, der im vorigen Abschnitte, S. 672., gegeben worden ist.

XI. *Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannte unorganische Bestandtheile enthalten sein können.*

Bei der qualitativen Untersuchung jeder unbekannten Substanz ist es zweckmäfsig, einen ähnlichen Gang einzuschlagen, wie der ist, der in den vorhergehenden

Digitized by Google

Abschnitten befolgt worden ist. Man untersucht zuerst, ob die gegebene Verbindung im Wasser auflöslich oder unauflöslich ist, und bestimmt einen Theil derselben vorzüglich zur Auffindung der Basen, und einen andern vorzüglich zur Auffindung der Säuren. Aus dem, was in den vorhergehenden Abschnitten gesagt worden ist, wird man ersehen, dafs bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, oft zugleich auch mehrere Säuren entdeckt werden können.

Es ist nicht möglich, eine Anleitung zur Untersuchung von unbekannten Substanzen, in denen die verschiedensten unorganischen Bestandtheile vorkommen können, mit derselben Bestimmtheit und Ausführlichkeit zu geben, welche bei Anleitungen zur Untersuchung von solchen Substanzen, in welchen die Zahl der Bestandtheile beschränkt ist, zu geben wohl möglich ist. Es wird daher im Folgenden besonders nur gezeigt werden, wie bei einer solchen Untersuchung die verschiedenen Bestandtheile in gewisse Gruppen gebracht werden können; nach einer solchen Sonderung ist die Untersuchung der einzelnen Gruppen leichter.

Es ist schon in den frühern Anleitungen erwähnt worden, dafs bei Gegenwart von gewissen Körpern andere nicht in der zu untersuchenden Substanz zugegen sein können. Es wird nicht nöthig sein, hier wieder darauf aufmerksam zu machen, welche Bestandtheile in einer und derselben Substanz nicht zusammen vorkommen können. Bei dem Verhalten der einzelnen Basen gegen Reagentien ist besonders darauf aufmerksam gemacht worden, mit welchen Säuren dieselben auflösliche und unauflösliche Verbindungen bilden; eben so sind bei den einzelnen Säuren die auflöslichen und unauflöslichen Verbindungen mit den verschiedenen Basen erwähnt worden. Es mag hier nur noch angedeutet werden, dafs unter den Säuren und Basen, auf deren Gegenwart in den vorhergehenden Anleitungen zu qualitativen Untersuchungen zum

Digitized by Google

Theil nicht Rücksicht genommen wurde, sich mehrere befinden, welche reducirende Wirkungen auf viele Metalloxyde äufsern, deren Metalle keine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. So können z. B. schweflichte Säure, unterschweflichte Säure, phosphorichte Säure, unterphosphorichte Säure, Oxalsäure, eben so wie Zinnoxydul und Zinnchlorür, Eisenoxydul und Eisenchlorür, nicht mit den Oxyden oder Chloriden vieler sogenannter edler Metalle zusammen vorkommen.

1) *Qualitative Untersuchung der im Wasser löslichen Substanzen.*

A. Auffindung der Basen.

Bei dieser Untersuchung kann man besonders den Gang zu Grunde legen, der in dem fünften und sechsten Abschnitte befolgt worden ist.

a) Die Auflösung wird zuerst durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen, die S. 620. und S. 629. schon angeführt worden sind, durch verdünnte Salpetersäure sauer gemacht.

Hat man Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Auflösung gesetzt, und bemerkt man, wenn das Ganze erwärmt wird, einen deutlichen Chlorgeruch, so ist dies ein Beweis, dafs in der wäfsrigen Auflösung Manganoxyd, Ceroxyd, Mangansäure, Vanadinsäure, Chromsäure oder Selensäure enthalten gewesen ist; wenn das Erwärmen so lange fortgesetzt wird, dafs keine Entwickelung von Chlor mehr statt findet, so sind diese Bestandtheile, wenigstens zum Theil, in Manganoxydul, Ceroxydul, vanadinichte Säure, Chromoxyd oder selenichte Säure verwandelt worden, und können als solche in der Auflösung entdeckt werden. — Auch chlorsaure Salze und Verbindungen von unterchlorichtsauren Salzen mit Chlormetallen können bei der Behandlung mit

Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln (S. 243. und 248.), so wie auch brom- und jodsaure Salze.

Durch den Zusatz einer Säure zu der Auflösung der zu untersuchenden Substanz kann in einigen Fällen ein Niederschlag hervorgebracht werden, indem dadurch die mit den Basen verbundenen Säuren von diesen getrennt werden, und sich ausscheiden, wenn sie im Wasser unlöslich sind. Gewöhnlich löst sich die dadurch gefällte Säure in einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure wieder auf, doch geschieht dies nicht bei der Tantalsäure (S. 288.) und Wolframsäure (S. 310.); eben so bleibt auch die Titansäure, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung erhitzt worden ist, unlöslich in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure. Die auf diese Weise sich ausscheidende Titansäure und Wolframsäure kann man leicht durch das Löthrohr näher untersuchen. Die Wolframsäure kann von der Titansäure und Tantalsäure noch dadurch unterschieden und getrennt werden, dafs sie in Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht auflöslich ist. Auch Kieselsäure wird aus einer alkalischen Auflösung durch Zusatz einer Säure abgeschieden, und durch ein Uebermaafs derselben nicht wieder aufgelöst (S. 282.); man erkennt sie gleichfalls sehr leicht durch das Löthrohr.

In den Auflösungen der, im Wasser auflöslichen Schwefelsalze wird in den meisten Fällen durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Schwefelbase, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt, und bleibt dann ungelöst, während ein im Wasser unlösliches Schwefelmetall ausgeschieden wird, das weiter untersucht werden kann.

Wird indessen in der wäfsrigen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung durch den Zusatz der Chlorwasserstoffsäure oder der Salpetersäure keine von diesen Veränderungen bewirkt, so setzt man zu der sauer gemachten Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet

Digitized by Google

einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Hierdurch werden, aufser den, S. 620., genannten Oxyden, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd, auch noch mehrere andere, wie: Rhodiumoxyd, Iridiumoxyd, Osmiumoxyd, Osmiumsäure, Palladiumoxydul, Platinoxyd, antimonichte Säure, Antimonsäure, die Oxyde des Molybdäns, so wie auch Molybdänsäure, tellurichte Säure, arsenichte Säure, Arseniksäure und selenichte Säure, als Schwefelmetalle gefällt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs statt der Oxyde dieser Metalle auch die Chlorverbindungen, so wie auch die Brom-, Jod- und Fluorverbindungen derselben, wenn sie in den Auflösungen enthalten sind, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Einige von den gebildeten Schwefelmetallen werden erst, wie man aus der ersten Abtheilung dieses Bandes ersehen kann, spät und vorzüglich erst nach dem Erwärmen abgeschieden, worauf besonders Rücksicht genommen werden mufs.

Einige Oxyde werden zwar nicht aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt, doch zersetzen sie denselben, wodurch nach dem Erwärmen Schwefel als ein milchichter, schwer zu filtrirender Niederschlag abgeschieden wird. Hierher gehören Manganoxyd, die Säuren des Mangans und Chromsäure, wenn diese nicht schon vorher durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind; ferner Eisenoxyd und auch Unterschwefelsäure, schweflichte Säure, Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure, wenn die Auflösungen der Salze dieser Säuren vorher mit einer Säure versetzt worden sind. Wenn die zu untersuchende Verbindung keine Oxyde enthält, die durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, so wird durch die Absonderung von Schwefel die

Digitized by Google

Gegenwart eines oder mehrerer dieser näheren Bestandtheile erwiesen. Es ist sehr leicht, den abgeschiedenen Schwefel von einem Schwefelmetalle zu unterscheiden; es ist indessen unmöglich, die Abscheidung des Schwefels zu bemerken, wenn zu gleicher Zeit ein Schwefelmetall gefällt worden ist.

Die durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle werden darauf mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf die Weise behandelt, wie es S. 644. gezeigt worden ist, und mit der erhaltenen Auflösung auch eben so verfahren. Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak werden von den gefällten Schwefelmetallen die aufgelöst, deren Oxyde S. 463. genannt worden sind, also die Schwefelverbindungen des Platins, des Iridiums, des Goldes, des Zinnes, des Antimons, des Molybdäns, des Tellurs, des Selens und des Arseniks. — Auch Wolframsäure, vanadinichte Säure und Vanadinsäure, welche aus sauren Auflösungen nicht als Schwefelmetalle gefällt werden können, lösen sich als Oxyde in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf, und können aus dieser Lösung durch eine Säure als Schwefelmetalle gefällt werden.

Von der Gegenwart des Platins überzeugt man sich leicht in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung dadurch, dafs, wenn dieselbe concentrirt ist, eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorwasserstoff-Ammoniak in derselben einen gelben Niederschlag hervorbringt (S. 148.). Ist die Auflösung der zu untersuchenden Verbindung sehr verdünnt, so mufs sie durch Abdampfen concentrirt werden, ehe man die Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzusetzt. — Die Gegenwart des Iridiums findet man in einem Theile der Auflösung von der zu untersuchenden Verbindung auf eine ähnliche Weise, wie die des Platins; in sehr concentrirten Auflösungen wird die Auflösung desselben durch Chlorkalium oder Chlor-

Digitized by Google

wasserstoff-Ammoniak gefällt, vorzüglich wenn die Verbindung in Weingeist aufgelöst ist, doch geschieht die Fällung oft erst nach längerer Zeit. Das sich bildende Doppelsalz ist schwarz; wenn aber eine bedeutende Menge Platin zugleich zugegen ist, so wird ein röthlicher Niederschlag gefällt. — Die Gegenwart des Molybdäns findet man in der zu untersuchenden Verbindung, wenn man eine kleine Menge desselben im trocknen Zustande durch's Löthrohr untersucht (S. 190.), doch müssen dann in derselben nicht zugleich auch Stoffe enthalten sein, welche die Erscheinungen, die sich durch's Löthrohr zeigen, verhindern können; um dies zu verhüten, ist es daher besser, den Niederschlag vor dem Löthrohre zu untersuchen, den man durch Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung der Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhalten hat. — Von der Gegenwart des Tellurs überzeugt man sich bisweilen schon dadurch, daſs die Auflösung, wenn man nicht zu viel Säure zu derselben gesetzt hat, durch Verdünnung mit Wasser oft milchicht wird; ferner durch das Verhalten derselben gegen Alkalien (S. 229.), so wie auch durch das Verhalten der Verbindung vor dem Löthrohre. Man muſs indessen die Gegenwart der tellurichten Säure vorzüglich in der Flüssigkeit aufsuchen, die man durch Behandlung der Schwefelmetalle, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst worden sind, mit Salpetersäure oder Königswasser erhält, und nicht unmittelbar in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung, da man in dieser die Gegenwart der tellurichten Säure, wenn sie darin mit mehreren basischen Metalloxyden enthalten ist, oft übersehen kann. — Die Gegenwart des Selens findet man in vielen Fällen schon durch die Behandlung der Verbindung vor dem Löthrohre (S. 222.); in der Auflösung erkennt man indessen das Selen, es mag darin als Selensäure oder als selenichte Säure enthalten sein, durch die Reagentien, welche S. 219. bis S. 223. angegeben sind, und zwar

Digitized by Google

vorzüglich leicht durch die Behandlung mit schweflichter Säure, nachdem die etwa vorhandene Selensäure in selenichte Säure verwandelt worden ist. — Die Gegenwart des Arseniks, welches in der zu untersuchenden, im Wasser löslichen Verbindung als arsenichte Säure oder als Arseniksäure vorhanden sein kann, wird in diesen Fällen sehr leicht durch das Löthrohr erkannt; um zu sehen, ob das Arsenik als Arseniksäure oder als arsenichte Säure vorhanden war, müssen die Versuche angestellt werden, die S. 349. beschrieben worden sind. — Wie die übrigen Substanzen, Gold, Zinn und Antimon, gefunden werden können, ist schon oben, S. 645., gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht gelöst werden, und deren entsprechende Oxyde man S. 463. angeführt findet, sind die Schwefelverbindungen des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers, des Quecksilbers, des Palladiums, des Rhodiums und des Osmiums. Wie die Gegenwart der ersten 6 Metalle gefunden wird, ist schon oben, S. 646., erörtert worden. — Von der Gegenwart des Palladiums überzeugt man sich in der Auflösung durch die Auflösung von Quecksilbercyanid (S. 153.), wodurch dasselbe höchstens nur in einigen wenigen Fällen mit dem Platin verwechselt werden kann (S. 151.). — Die Gegenwart des Rhodiums findet man in der trocknen Verbindung, wenn man dieselbe mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt (S. 156.). — Das Osmium wird sehr leicht an dem charakteristischen Geruch erkannt, den die Auflösung beim Erhitzen mit Salpetersäure entwickelt (S. 168.).

b) Nachdem die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, wird die von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt. Man

Digitized by Google

behandelt sie ganz so, wie es bei der Flüssigkeit *B* im achten Abschnitte, S. 648., gezeigt worden ist; es müssen auch alle die Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, die dort angeführt worden sind. Hierdurch werden nun die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde S. 462. aufgeführt worden sind, gefällt; also die Schwefelverbindungen des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans. Wie die ersteren zu entdecken sind, ist schon in dem achten Abschnitte, S. 648., gezeigt worden. — Die Gegenwart des Urans findet man in der Auflösung dieser Schwefelmetalle in Salpetersäure oder Königswasser durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, von welchem das Uranoxyd zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst wird, und auch durch Behandlung der Auflösung mit reinem Ammoniak, in welchem das Uranoxyd unlöslich ist (S. 107.); man kann es hierdurch von Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Zinkverbindungen unterscheiden, da diese sowohl in kohlensaurem Ammoniak, als auch in reinem Ammoniak auflöslich sind, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind.

Zugleich mit den Schwefelverbindungen der genannten Metalle können aus der Auflösung nicht blofs durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak, sondern auch, wenn die Auflösung der gegebenen Verbindung neutral war, durch Hinzufügung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak noch gefällt werden: Thonerde, Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Ceroxydul, Zirconerde, Titansäure, Chromoxyd und Tantalsäure, wie dies schon S. 462. erwähnt wurde. Wie man in diesem Niederschlage die Gegenwart der Thonerde findet, ist oben, S. 649., angeführt worden. Man löst den durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstandenen Niederschlag in Salpetersäure auf, und setzt zu der Auflösung einen Ueberschufs von reinem Kali, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dafs alles Schwefel-

wasserstoff zerstört worden ist. Von den anfangs gefällten Substanzen werden hierdurch vorzüglich nur Zinkoxyd, Thonerde und Beryllerde aufgelöst. Aus dieser Auflösung in Kali werden durch Chlorwasserstoff-Ammoniak nur Thonerde und Beryllerde gefällt, und die Gegenwart des Zinkoxyds kann in der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak leicht gefunden werden. Thonerde und Beryllerde können durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak unterschieden, und, wenn beide zugleich vorhanden sind, dadurch auch getrennt werden (S. 50.). Giebt übrigens die erhaltene Thonerde vor dem Löthrohre mit salpetersaurer Kobaltauflösung eine rein blaue Farbe (S. 51.), so ist es nicht nöthig, sie auf einen Gehalt von Beryllerde zu untersuchen. — Den vom Kali nicht aufgelösten Rückstand digerirt man nun mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch vorzüglich Thorerde, Yttererde, Ceroxydul und Zirconerde aufgelöst werden, doch sind dazu oft grofse Mengen des kohlensauren Alkali's erforderlich. Es ist bisweilen schwer, diese Substanzen zu unterscheiden, vorzüglich wenn nur kleine Mengen davon in der Auflösung enthalten sind; es kann dies jedoch geschehen, wenn das berücksichtigt wird, was in der ersten Abtheilung dieses Werkes von dem Verhalten dieser Substanzen gegen Reagentien gesagt worden ist. — Die Gegenwart der Titansäure, welche übrigens fast nie in Verbindungen, die im Wasser löslich sind, vorkommen kann, erkennt man, vorzüglich bei Abwesenheit von Kobaltoxyd und Manganoxydul, in dem unaufgelöst gebliebenen Rückstande theils durch's Löthrohr (S. 296.), theils durch metallisches Zink (S. 293.); auch wird man schon auf die Anwesenheit von Titansäure geleitet, wenn durch's Kochen der aufgelösten Verbindung nach einem Zusatze von Säure, wie schon oben bemerkt wurde, ein schwer zu filtrirender Niederschlag entsteht (S. 290.). — Auch Tantalsäure kann

Digitized by Google

in der sauer gemachten Auflösung nicht zugegen sein, da sie aus ihrer Auflösung in Kali durch Säuren gefällt wird, wie schon oben bemerkt wurde. — Die Gegenwart des **Chromoxyds** erkennt man sehr leicht bei der Behandlung vor dem Löthrohre, selbst wenn dasselbe nur in kleiner Menge zugegen ist; am besten ist es, die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkte Fällung durch das Löthrohr auf Chrom zu untersuchen (S. 200.).

In dem durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhaltenen Niederschlage können außer den erwähnten Erden nicht füglich noch andere zugegen sein, denn die alkalischen Erden werden durch die genannten Fällungsmittel aus einer sauren Auflösung nur dann gefällt, wenn sie mit einer Säure verbunden sind, mit welcher sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bilden. Wenn sie mit einem großen Ueberschuß einer solchen Säure verbunden sind, so können die sauren Salze derselben im Wasser löslich sein; eine solche Auflösung wird dann aber so behandelt, wie die Auflösung der im Wasser unlöslichen Substanzen vermittelst Säuren.

c) Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entstand, kann an Basen noch enthalten: **Talkerde**, **Kalkerde**, **Strontianerde**, **Baryterde**, **Lithion**, **Natron** und **Kali**. Auch wenn die Verbindung **Ammoniak** enthält, so befindet sich dasselbe in dieser Flüssigkeit; es ist jedoch schon oben, S. 657., erwähnt worden, daß man, um dieses Alkali aufzufinden, einen besonderen Theil der aufgelösten Verbindung anwenden muß.

Man behandelt die Flüssigkeit so, wie es S. 651. angeführt worden ist; auch ist an diesem Orte gezeigt worden, wie die angeführten Basen, außer **Lithion**, aufgefunden werden können. Die Gegenwart des Lithions läßt sich, wenn die Menge desselben nur gering ist, und besonders, wenn zugleich noch **Talkerde** und **Kali** oder

Digitized by Google

oder Natron zugegen sind, sehr leicht übersehen; auch hat man oft kleine Mengen von Lithion für Talkerde gehalten. Hat man zuerst die Kalkerde, Strontianerde und die Baryterde durch kohlensaures Ammoniak auf die Weise geschieden, wie es S. 651. erwähnt wurde, so kann in dem erhaltenen Niederschlage kein Lithion enthalten sein, wenn die Flüssigkeit vor der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak nicht zu concentrirt gewesen ist. Zu einem Theile der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, entsteht dadurch, selbst nach einiger Zeit, keine Fällung, so ist dies ein Beweis für die Abwesenheit des Lithions; wenn indessen dadurch ein Niederschlag entsteht, so enthält die Verbindung entweder Lithion oder Talkerde, oder auch beide zugleich. Um dies zu entscheiden, wird ein anderer Theil der von den Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und geglüht, um die im trockenen Rückstand enthaltenen ammoniakalischen Salze zu verjagen. Der geglühte Rückstand löst sich bei Anwesenheit von Talkerde nur dann vollständig im Wasser auf, wenn die Basen an Schwefelsäure gebunden waren. Ist dies nicht der Fall, so wird nach dem Glühen zu dem Rückstand etwas Schwefelsäure gesetzt, und der Ueberschufs derselben durch gelindes Glühen vollständig verjagt. Man löst ihn darauf in einer geringen Menge Wassers auf, und setzt zur Auflösung eine Auflösung von reinem Kali, welches in der neutralen Auflösung die Talkerde, aber nicht das Lithion fällt. Entsteht durch Kali keine Fällung, so war Lithion ohne Talkerde vorhanden; entsteht hingegen durch Kali eine Fällung, so mufs man sich noch in der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit von der Gegenwart oder von der Abwesenheit des Lithions überzeugen, indem man sie durch phosphorsaures Alkali prüft.

Schwerer ist es indessen, bei Gegenwart von Lithion und Talkerde sich zugleich auch von der Anwesenheit

Digitized by Google

oder Abwesenheit des Kali's und Natrons zu überzeugen. Ist Lithion ohne Talkerde in der Verbindung, so dampft man einen Theil der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf löst man einen Theil des Rückstandes in möglichst wenigem Wasser oder in Weingeist, wenn er darin löslich ist, auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Platinchloridauflösung, um sich von der Gegenwart des Kali's zu überzeugen. Man untersucht ferner in dem durch Abdampfen erhaltenen Rückstande eines Theiles der Auflösung, ob darin zu gleicher Zeit die Gegenwart des Natrons durch's Löthrohr zu finden sei (S. 12.). — Ist indessen Talkerde auch noch in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit gefunden worden, so trennt man die Talkerde von den Alkalien, Lithion, Natron und Kali, es mögen nun alle, oder nur einige von ihnen zugegen sein, auf die Weise, wie S. 653. bis S. 657. die Trennung der Talkerde vom Natron und Kali allein gezeigt worden ist. Am besten und sichersten ist es indessen, die Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln, wenn sie als solche nicht vorhanden sind, und die Trennung vermittelst einer Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise, wie es S. 656. gezeigt worden ist, zu bewirken, obgleich es dann freilich etwas schwer ist, das erhaltene schwerlösliche kohlensaure Lithion von der Talkerde durch blofses Wasser zu trennen. Hat man die Alkalien im kohlensauren Zustande, so ist es nicht schwer zu untersuchen, welche von diesen Basen vorhanden sind.

B. Auffindung der Säuren.

Der Bequemlichkeit wegen sollen hier mit den Säuren solche einfache Stoffe abgehandelt werden, die mit Metallen salzähnliche Substanzen bilden, wie z. B. Jod, Brom, Fluor u. s. w.; wie dies auch schon mit ähnli-

chen Stoffen in den früheren Anleitungen der Fall gewesen ist.

Die Gegenwart einiger Säuren, die in den Auflösungen ihrer Salze beim Erhitzen derselben durch Chlorwasserstoffsäure zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt werden, kann, wie schon bemerkt worden ist, durch den dabei sich entwickelnden Chlorgeruch vermuthet werden. Zu diesen Säuren gehören: die Selensäure, die sich dabei in selenichte Säure verwandelt (S. 219.); die Chromsäure, die dabei in Chromoxyd verwandelt wird, besonders leicht, wenn zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung etwas Alkohol gesetzt wird (S. 320.); die Mangansäuren, die dadurch zu Manganoxydul reducirt werden (S. 326.).

Es ist schon oben bemerkt worden, daſs einige Säuren aus ihren Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden, wenn sie unlöslich im Wasser sind, und durch einen Ueberschuſs von Säure nicht wieder aufgelöst werden. Es sind diese oben, S. 681., schon genannt worden, weshalb es nicht nöthig ist, hier weiter Rücksicht auf sie zu nehmen.

Es braucht ferner hier nicht Rücksicht genommen zu werden auf solche Säuren, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt, und als solche aus der sauren Auflösung abgeschieden werden; denn von diesen ist schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, geredet worden.

a) Als erster Versuch, welchen man mit einer unbekannten Substanz vorzunehmen hat, um dieselbe auf Säuren zu untersuchen, ist wohl anzurathen, dieselbe auf flüchtige Säuren zu prüfen. Dies geschieht auf die Weise, daſs man die Verbindung im trocknen und gepulverten Zustande in einem trockenen Probierglase mit concentrirter Schwefelsäure übergieſst, und wenn sogleich dadurch keine Wirkung wahrgenommen wird, das Ganze sehr mäſsig erhitzt. Die flüchtigen Säuren werden da-

Digitized by Google

durch verjagt, und können dann schon oft durch den Geruch wahrgenommen werden; deutlicher erkennt man sie in einigen Fällen, aber nicht immer, an den weifsen Nebeln, die entstehen, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in das Probierglas so gesteckt wird, dafs er die Masse nicht unmittelbar berührt. Die Säuren, die durch Schwefelsäure, theils unzersetzt, theils zersetzt, verflüchtigt werden, sind: Schweflichte Säure, deren Gegenwart dann sogleich durch den bekannten stechenden Geruch derselben im freien Zustande wahrgenommen werden kann (S. 210.); Unterschwefelsäure und unterschweflichte Säure, welche beide durch Zersetzung vermittelst Säuren schweflichte Säure entwikkeln (S. 208 und 215.); Salpetersäure, deren Salze in der Kälte bei der Behandlung mit Schwefelsäure farblose Dämpfe geben (S. 236.), welche aber noch auf andere Weise sich von den Salzen anderer flüchtiger Säuren auffallend unterscheiden; salpetrichte Säure, deren Salze, auf dieselbe Weise behandelt, gelbrothe Dämpfe geben (S. 239.); Chlorsäure, deren Salze bei der Behandlung mit Schwefelsäure unterchlorichte Säure entwickeln (S. 245.); Bromsäure, die in ihren Salzen durch Schwefelsäure in charakteristisch gefärbtes Bromgas und Sauerstoffgas zersetzt wird (S. 251.); Kohlensäure, deren Salze nicht blofs in fester Form, sondern auch in verdünnten Auflösungen nicht nur durch Schwefelsäure, sondern auch durch alle im Wasser auflösliche Säuren unter Brausen von entweichendem Kohlensäuregas zersetzt werden (S. 367.); Oxalsäure, die im wasserhaltigen Zustande und in ihren Salzen durch Schwefelsäure unter Brausen in Kohlensäure- und in Kohlenoxydgas zerlegt wird (S. 373.).

Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt ferner aus den meisten Chlormetallen, aber nicht aus allen, *Chlorwasserstoffsäure* (S. 409.); aus den meisten Brommetallen Bromgas, das durch seine Farbe leicht *erkannt*

werden kann, so wie auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure (S. 415.); aus fast allen Jodmetallen entwickelt die concentrirte Schwefelsäure violett gefärbtes Jodgas und schweflichte Säure (S. 421.); aus den Fluormetallen Fluorwasserstoffsäure, die durch die Aetzung des Glases sich von allen anderen flüchtigen Säuren unterscheidet (S. 425.); aus den Kieselfluormetallen Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffsäure (S. 432.); aus Borfluormetallen Fluorborgas und Fluorwasserstoffsäure (S. 435.). Die Schwefelmetalle entwickeln bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure theils Schwefelwasserstoffgas, theils schweflichte Säure.

Es ist leicht, eine durch Schwefelsäure aus ihren Salzen ausgetriebene flüchtige Säure zu erkennen, sie mag durch dieselbe unzersetzt oder zersetzt verjagt worden sein. In den meisten Fällen sieht man schon theils am Geruch, theils an der Farbe des entweichenden Gases, welche Säure in der Verbindung enthalten sein kann; um dann sicher zu sein, dafs man wirklich die rechte Säure gefunden hat, braucht man nur die Verbindung noch durch die Reagentien, gegen welche sich die in ihr enthaltene Säure charakteristisch verhält, und welche in der ersten Abtheilung dieses Bandes angegeben sind, zu prüfen. Wenn aber mehrere flüchtige Säuren zugleich in einer Verbindung enthalten sind, so kann man auf diese Weise die eine oder die andere Säure leicht übersehen.

Die schweflichtsauren Salze entwickeln bei der Zersetzung vermittelst Säuren den charakteristischen Geruch der schweflichten Säure nur dann, wenn sie nicht mit solchen Salzen gemengt sind, die bei der Zersetzung vermittelst Schwefelsäure eine leicht oxydirende Säure, oder eine andere oxydirende Substanz entwickeln, wie z. B. die salpetersauren, chlorsauren u. s. w. Salze. Auch wenn ein schweflichtsaures Salz mit einem Schwefelme-

Digitized by Google

talle gemengt ist, das durch Zersetzung vermittelst Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so zerstört dies die frei gewordene schweflichte Säure (S. 437.); bei diesem Versuche kann dann so wenig das Schwefelmetall an dem sich entwickelnden Geruch nach Schwefelwasserstoff, als das schweflichtsaure Salz an dem Geruch nach schweflichter Säure erkannt werden, wenn nicht das eine oder das andere im Uebermaafse vorhanden ist. Die schweflichtsauren Salze lassen sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eigentlich nur dann an dem Geruch nach schweflichter Säure erkennen, wenn sie mit kohlensauren oder oxalsauren Salzen, so wie mit Chlor oder Fluormetallen, oder auch mit Salzen, welche sogenannte feuerbeständige Säuren enthalten, zusammen vorkommen.

Von den unterschwefelsauren und unterschweflichtsauren Salzen gilt dasselbe. Wenn ein unterschweflichtsaures Salz mit einem im Wasser auflöslichen Schwefelmetalle zusammen vorkommt, wie dies der Fall ist, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht worden ist, so kann die Gegenwart dieses Salzes nur auf die Weise gefunden werden, dafs man die Auflösung mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd im Ueberschusse vermischt; es wird dann durch das auflösliche Schwefelmetall Schwefelzink niedergeschlagen, während der Ueberschufs des Zinkoxyds, so wie das unterschweflichtsaure Salz aufgelöst bleibt. In der abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man nun nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart des unterschweflichtsauren Salzes an dem Geruch nach schweflichter Säure und dem Niederschlage von Schwefel, der sich aus der Flüssigkeit absondert.

Die salpetersauren Salze, so wie die salpetrichtsauren Salze, entdeckt man, wenn sie auch mit mehreren andern Salzen gemengt sind, an der Eigenschaft auf glühenden Kohlen zu verpuffen; die salpetersauren

erkennt man in Mengungen auch noch daran, dafs sie gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure entwickeln, wenn sie mit Kupferfeile und Schwefelsäure behandelt werden (S. 236.). In der concentrirten Auflösung können sie, wenn diese auch noch andere Salze enthält, recht gut durch ein Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure (S. 235.), aber nicht immer durch Entfärbung der Indigoauflösung erkannt werden, weil auch andere, namentlich die unterchlorichtsauren Salze, eine ähnliche Wirkung auf Indigoauflösung zeigen.

Die Gegenwart der chlorsauren und bromsauren Salze läfst sich, wenn sie auch mit mehreren anderen Salzen gemengt vorkommen, leicht erkennen, da die meisten derselben im trockenen Zustande bei einer nicht sehr grofsen Hitze in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas entwickeln (S. 244 und 251.), und zwar schon bei einer weit niedrigeren Temperatur als die salpetersauren Salze. Aufser den chlorsauren und bromsauren Salzen ist dies auch bei den jodsauren Salzen der Fall (S. 254.).

Die kohlensauren Salze erkennt man von fast allen Salzen am leichtesten, wenn sie auch mit vielen anderen Salzen zusammen vorkommen, und zwar an dem geruchlosen Gase, das sich unter Brausen aus den Auflösungen derselben, selbst wenn diese ziemlich verdünnt sind, beim Zusatze von Säuren entwickelt. Es ist schon oben, S. 658., gezeigt worden, wie die Anwesenheit der Kohlensäure gefunden werden kann, wenn das Salz zugleich auch ein Schwefelmetall enthält, das durch Zersetzung mit Säuren, unter Brausen, Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die Gegenwart der oxalsauren Salze findet man in der Auflösung durch das ausgezeichnete Verhalten derselben gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde (S. 371.), selbst wenn auch andere Salze vorhanden sind, denn von allen unorganischen Säuren, die durch Schwefel-

säure aus ihren Verbindungen ausgetrieben werden, zeigt keine ein gleiches Verhalten.

Die mangansauren und übermangansauren Salze sind durch die meisten ihrer Eigenschaften so leicht zu erkennen, dafs die Gegenwart derselben leicht gefunden werden kann, selbst wenn sie mit mehreren anderen Salzen zusammen vorkommen.

Die Chlormetalle lassen sich in den Auflösungen durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Silberoxyd (S. 407.) leicht erkennen, selbst wenn auch sehr viele Salze anderer Säuren zugegen sind. Die Unauflöslichkeit des dadurch entstehenden Niederschlags in Salpetersäure ist bei diesen Untersuchungen ein besseres Erkennungsmittel des Chlorsilbers, als die Auflöslichkeit desselben in Ammoniak, da das Chlorsilber zwar durch Ammoniak sehr leicht aufgelöst wird, aber zu gleicher Zeit durch dasselbe oft Substanzen mit weifser Farbe aus der Auflösung gefällt werden können, wodurch das gefällte Chlorsilber einem Ungeübten oft unlöslich in Ammoniak zu sein scheinen kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn in der Auflösung Quecksilberchlorid enthalten ist. Die Unauflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure theilt, wie schon oben angeführt worden ist, das Chlorsilber mit dem Bromsilber und Jodsilber, so wie mit dem bromsauren und jodsauren Silberoxyd.

Die Brommetalle, Jodmetalle und bromsauren Salze lassen sich zwar leicht in Auflösungen entdecken, doch kann man, wenn diese zugegen sind, die Gegenwart eines Chlormetalles leicht übersehen. Wie man ein auflösliches Chlormetall entdecken kann, wenn es mit einem auflöslichen Brom- oder Jodmetalle zusammen in einer Verbindung enthalten ist, wurde schon oben, S. 415 und 418., angeführt.

Sind Chlormetalle, oder auch Brommetalle, mit einigen Salzen, die eine metallische Säure enthalten, gemengt, so können aus dieser Mengung durch concentrirte Schwe-

Digitized by Google

felsäure flüchtige, Chlor enthaltende Verbindungen entwickelt werden, die in einigen Fällen eine charakteristische Farbe haben, wie z. B. wenn chromsaure Salze mit den genannten Verbindungen gemengt sind (S. 409.).

Die Gegenwart der Fluormetalle kann auf die gewöhnliche Weise sehr leicht erkannt werden, selbst wenn diese mit allen anderen Salzen in einer zu untersuchenden Verbindung vorkommen sollten (S. 425.).

In den Kieselfluormetallen findet man die Gegenwart des Fluormetalles auf die bekannte Weise, und die Gegenwart des Fluorkiesels an der Fällung von Kieselsäure, die in der Auflösung derselben durch Alkalien entsteht (S. 432.).

Die Borfluormetalle erkennt man in allen Verbindungen daran, dafs sie bei der Zersetzung mit Schwefelsäure das Glas ätzen, und, mit Alkohol gemengt, der Flamme desselben eine grüne Farbe mittheilen.

Wie die Gegenwart der Schwefelmetalle in zusammengesetzten Verbindungen gefunden werden kann, ist schon oben, S. 658., gezeigt worden.

b) Wenn durch Schwefelsäure aus der Verbindung keine flüchtige Säure, weder unzersetzt noch zersetzt, entwickelt worden ist, so können in der Verbindung enthalten sein: Jodsäure, Phosphorsäure, phosphorichte Säure, unterphosphorichte Säure, Borsäure, Kieselsäure und mehrere andere Säuren, von deren Auffindung indessen schon bei der Untersuchung, um die Basen zu erkennen, geredet worden ist; auch wird man, wenn Selensäure zugegen sein sollte, schon bei diesem Theile der Untersuchung darauf aufmerksam gemacht, weil dann die Verbindung beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, während die Selensäure in selenichte Säure verwandelt wird, die sich durch Schwefelwasserstoff als Schwefelselen fällen läfst.

Die jodsauren Salze erkennt man daran, dafs sie durch reducirende Mittel zu Jodmetallen oder zu Jod ver-

Digitized by Google

wandelt, und dann leicht durch Stärkmehl erkannt werden können.

Die unterphosphorichtsauren Salze, so wie die phosphorichtsauren Salze, können daran leicht erkannt werden, dafs sie aus einer Quecksilberchloridauflösung, bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, Quecksilberchlorür fällen, doch mufs das Quecksilberchlorid im Uebermaafse vorhanden sein, weil sonst metallisches Quecksilber aus der Auflösung gefällt wird (S. 275 und 271.). Aufserdem verhalten sich diese Salze beim Glühen so charakteristisch, dafs sie mit anderen nicht verwechselt werden können. Werden unterphosphorichtsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zersetzen sie dieselbe, entwickeln schweflichte Säure, und verwandeln sich in Phosphorsäure.

Die Kieselsäure wird aus ihren alkalischen Auflösungen vollständig abgeschieden, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt wird (S. 282.).

Wie Phosphorsäure und Borsäure in zusammengesetzten Verbindungen zu entdecken sind, ist schon oben, S. 659., gezeigt worden.

2) *Qualitative Untersuchung der im Wasser unlöslichen Substanzen.*

Ist die Substanz im Wasser unlöslich, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme entwickeln mehrere unlösliche Superoxyde Chlor. Dies geschieht bei chromsauren, vanadinsauren, selensauren, übermangansauren und mangansauren Salzen; ferner beim Ceroxyd, Manganoxyd und

Digitized by Google

Mangansuperoxyd, Kobaltsuperoxyd, Nickelsuperoxyd, rothen und braunen Bleisuperoxyd, so wie noch bei anderen Superoxyden, die seltener vorkommen.

Die Auflösung der Verbindung in einer Säure wird darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt, und der Gang der Untersuchung so fortgesetzt, wie bei den im Wasser löslichen Verbindungen. Es ist indessen hierbei alles das zu berücksichtigen, was bei der Analyse zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen, S. 661., gesagt worden ist.

Zu den Verbindungen, welche durch Säuren nur theilweise aufgelöst werden, gehören viele Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, von denen die Basen sich in der Säure auflösen, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (S. 284.).

Zu den im Wasser und in Säuren unlöslichen Substanzen gehören aufser denen, die S. 638. angeführt worden sind, noch mehrere einfache Oxyde, wenn diese stark geglüht worden sind, wie Chromoxyd, Zinnoxyd, Titansäure u. s. w., so wie viele Verbindungen der Kieselsäure mit Basen (S. 284.). Von der qualitativen Untersuchung der Verbindungen der Kieselsäure soll im folgenden Abschnitte noch besonders die Rede sein. Die anderen genannten Substanzen lösen sich nach dem Glühen mit dem Dreifachen ihres Gewichts an kohlensaurem Kali oder Natron in Chlorwasserstoffsäure auf.

Digitized by Google

XII. *Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Substanzen, die nur gewisse Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besondern Gang erleichtern kann.*

Zu den Substanzen, in denen nur gewisse Bestandtheile vorkommen, und deren qualitative Analyse man sich sehr erleichtern kann, gehören besonders die in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen und die Mineralwasser.

1) *Ueber die Analyse der in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen.*

Diese Verbindungen, welche den gröfsten Theil der Mineralien bilden, erkennt man und unterscheidet sie von anderen nicht kieselsäurehaltigen Mineralien am leichtesten durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Werden sie nämlich auf Kohle mit Phosphorsalz geschmolzen, so bleibt dabei die Kieselsäure ungelöst zurück, welche während des Blasens in der flüssigen Kugel wie eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse schwimmt (S. 287.).

Von den Verbindungen der Kieselsäure enthalten die meisten nur wenige, und meistentheils dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen relativen Verhältnissen. Man kann sie daher füglich mit den organischen Substanzen vergleichen, die auch nur aus wenigen Bestandtheilen bestehen, und durch Verschiedenheit des relativen Verhältnisses ihrer Bestandtheile so grofse Mannigfaltigkeit zeigen. Die gewöhnlichen Bestandtheile, auf welche man unbekannte kieselsaure Verbindungen immer untersuchen

Digitized by Google

mufs, sind, aufser Kieselsäure, noch: Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, gröfsere oder kleinere Mengen von Manganoxydul, ein Alkali und auch wohl Wasser. Aufser diesen Bestandtheilen enthalten einige kieselsaure Verbindungen bisweilen noch selten vorkommende Oxyde, von deren Gegenwart man sich oft durch das Löthrohr leicht überzeugen kann. Wenn diese aber nicht zugegen sind, so ist der Gang, den man bei der qualitativen Untersuchung dieser kieselsauren Verbindungen zu wählen hat, sehr einfach; auch ist es in dem Falle, wenn die Bestandtheile der Verbindung quantitativ bestimmt werden sollen, fast nicht nöthig, eine qualitative Untersuchung vorhergehen zu lassen, sondern man kann gleich mit derselben nach den Vorschriften anfangen, die im zweiten Bande dieses Werkes in dem Abschnitte: Kiesel, S. 425., gegeben worden sind.

Um eine kieselsaure Verbindung auf nassem Wege zu untersuchen, mufs man sie im fein zerriebenen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure, wenn sie sich dadurch zersetzen läfst, auf die Weise, wie es S. 284. angeführt worden ist, behandeln; ein anderer Theil derselben wird vorher erst, wie es S. 578. gezeigt worden ist, auf Wasser geprüft. Dieser Theil der Verbindung kann in den meisten Fällen nicht mehr zur ferneren qualitativen Untersuchung dienen, da sehr oft die Verbindungen nach dem Erhitzen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, wenn sie auch vorher durch dieselbe zersetzt werden konnten (S. 286.). Die bei der Zersetzung abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt und ausgesüfst, und darauf untersucht, ob sie rein ist. Zu dem Ende prüft man etwas derselben durch Soda vermittelst des Löthrohrs (S. 287.); wenn indessen durch Soda die Kieselsäure zu einer klaren Perle aufgelöst wird, so ist dies noch kein Beweis von der vollkommenen Reinheit derselben. Man löst die Kieselsäure darauf in einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron in der Wärme

auf. Dies geschieht leichter, wenn sie nicht geglüht worden ist, als nach dem Glühen (S. 282.). Das Aufgelöste gieſst man vom Ungelösten ab, ehe es zu einer Gallerte erstarrt, und sucht durch eine neue Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron eine vollständige Lösung des Rückstandes zu bewirken. Erfolgt eine solche, so kann man so ziemlich von der Reinheit der Kieselsäure überzeugt sein; erfolgt sie nicht, so ist die ausgeschiedene Kieselsäure nicht rein. In den meisten Fällen ist dann die Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig gewesen, und der vom kohlensauren Alkali ungelöste Rückstand besteht gewöhnlich aus einem unzerlegten Theile der kieselsauren Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstanden hat, weil er nicht fein genug zerrieben war; man muſs deshalb ihn feiner reiben, und ihn vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen suchen. Oft indessen ist die durch Säuren zersetzbare kieselsaure Verbindung mehr oder weniger mit einer andern kieselsauren Verbindung, welche durch Säuren nicht angegriffen wird, gemengt, und letztere bleibt dann bei der Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali ungelöst. In einigen seltenen Fällen indessen bleiben durch Chlorwasserstoffsäure Spuren von Verbindungen ungelöst. Dies ist z. B. bei beryllerdehaltigen Substanzen der Fall. Die Beryllerde bildet manchmal mit einigen Metalloxyden, wie z. B. mit dem Zinnoxyd, Ceroxyd und Manganoxyd, Verbindungen, die unvollständig von Säuren zersetzt werden. Es wird darüber weiter unten ausführlich geredet werden.

Hat man sich durch das Löthrohr überzeugt, daſs viel Eisen in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, so setzt man zu der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, zu welcher das Aussüſsungswasser noch nicht hinzugefügt

Digitized by Google

werden darf, etwas Salpetersäure, und erhitzt sie damit, um das in der Verbindung vorkommende Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln; darauf wird das Aussüfsungswasser hinzugesetzt. Ist indessen kein Eisen in der Verbindung, so mufs der Zusatz von Salpetersäure unterlassen werden. Man setzt darauf Ammoniak zu der Flüssigkeit, so dafs es etwas vorwaltet, und filtrirt den erhaltenen Niederschlag so schnell wie möglich. Dieser Niederschlag kann aus Thonerde und Eisenoxyd bestehen, wenn diese vorhanden sind; ist er rein weifs, so besteht er nur aus Thonerde; ist er mehr oder weniger braun gefärbt, so besteht er entweder aus Eisenoxyd allein, oder aus Eisenoxyd und Thonerde. Man nimmt ihn feucht vom Filtrum, kocht ihn mit einer Auflösung von reinem Kali, und filtrirt das unaufgelöste Eisenoxyd. Zu der abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so war Thonerde vorhanden.

War in der Substanz Talkerde und Manganoxydul vorhanden, so werden auch Antheile davon durch das Ammoniak gefällt, und zwar desto mehr, je weniger sauer die Flüssigkeit war, die mit Ammoniak versetzt wurde. War sie hinlänglich sauer, so sind die Mengen davon gering, so dafs sie bei einer qualitativen Untersuchung nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Es wird jedoch durch einen geringen Antheil von Manganoxydul der durch Ammoniak gefällte Niederschlag nach einiger Zeit braun gefärbt, indem sich das Manganoxydul zu Manganoxyd oxydirt.

Wenn weder Thonerde noch Eisenoxydul vorhanden sind, so entsteht in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak keine Fällung, oder wenn durch einen grofsen Gehalt an Talkerde und Manganoxydul eine Fällung entstehen sollte, so löst sich diese

doch in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak auf, was bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd nicht der Fall ist.

Zu der Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, setzt man eine Auflösung von Oxalsäure und Ammoniak, so dafs das Ammoniak etwas vorwaltet, oder man versetzt sie mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak. Hierdurch wird die Kalkerde gefällt; man kann von der Abwesenheit derselben überzeugt sein, wenn durch oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag, auch nicht nach längerer Zeit, entsteht. Die gefällte oxalsaure Kalkerde kann oft etwas oxalsaures Manganoxydul enthalten, und erhält dann, wenn ein Ueberschufs von Ammoniak vorhanden ist, eine bräunliche Farbe. Man läfst die oxalsaure Kalkerde noch längere Zeit stehen, und erwärmt sie etwas, damit sie sich gut absetzen kann; darauf wird sie filtrirt.

Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man nun zuerst etwas oxalsaures Ammoniak, um zu prüfen, ob alle Kalkerde gefällt sei, welche Vorsicht man nie unterlassen mufs. Darauf wird zu einem Theile derselben etwas von einer Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas Ammoniak gesetzt, wenn letzteres nicht schon hinlänglich im Ueberschusse vorhanden ist. Entsteht dann ein Niederschlag, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart der Talkerde.

Anfänger können sehr leicht darin fehlen, dafs sie die Kalkerde, wenn diese in der Auflösung enthalten ist, nicht ganz vollständig durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak, besonders aus concentrirten Auflösungen, fällen, und dann in der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit Talkerde zu finden glauben, wenn sie durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron einen Niederschlag erhalten, der dann manchmal nur aus phosphorsaurer Kalkerde besteht. Es ist daher nicht unzweckmäfsig, die gefällte phosphorsaure

Am-

Digitized by Google

Ammoniak-Talkerde auf einen Gehalt an Kalkerde zu prüfen. Dies geschicht am besten, wenn man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und etwas Schwefelsäure und Alkohol von 50 bis 60 Proc. in ziemlicher Menge zur Auflösung hinzufügt, wodurch selbst bei Anwesenheit einer geringen Menge von Kalkerde eine Fällung von schwefelsaurer Kalkerde entsteht. Enthielt die gefällte Talkerde keine Kalkerde, so entsteht hierdurch kein Niederschlag. Die auf diese Weise gefällte schwefelsaure Kalkerde ist gewöhnlich nicht rein von Talkerde; wenn aber Kalkerde in dem phosphorsauren Niederschlage gänzlich fehlt, so entsteht auf die beschriebene Weise keine Fällung.

Wenn keine Talkerde in der Verbindung enthalten ist, so wird ein anderer Theil der Auflösung, zu welcher kein phosphorsaures Natron gesetzt worden ist, zur Trocknifs abgedampft, und das Abgedampfte geglüht, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen. Wenn während der Untersuchung keine Salpetersäure zur Oxydation des Eisenoxyduls zur Auflösung gesetzt worden ist, so kann das Glühen der abgedampften Masse sehr gut in einem Platintiegel geschehen; nach dem Glühen bleibt das *Alkali* als Chlormetall zurück. Man löst es in wenigem Wasser auf, und bestimmt nach den Regeln, die S. 653. und S. 688. gegeben worden sind, die Natur desselben. Bei der Auflösung der alkalischen Chlormetalle bleibt gewöhnlich noch etwas Kieselsäure ungelöst zurück.

Enthält indessen die kieselsaure Verbindung Talkerde, so ist die Untersuchung auf Alkali schwieriger. Man mufs dann mit dem Theile der Auflösung, zu welchem kein phosphorsaures Natron gesetzt worden ist, gerade so verfahren, wie es S. 655. gezeigt worden ist. Es ist jedoch zu bemerken, dafs die kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren leicht aufschliefsen lassen, nur selten Talkerde und ein Alkali zugleich enthalten.

Die Gegenwart des *Manganoxyduls*, von dem

Digitized by Google

sich gewöhnlich nur sehr kleine Mengen in den kieselsauren Verbindungen befinden, findet man, wenn die Menge desselben nur gering ist, leichter durch das Löthrohr, als es durch eine Analyse auf nassem Wege geschehen kann (S. 66.).

Wird die kieselsaure Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so schmilzt man sie in einem Platintiegel im fein zertheilten Zustande mit dem Dreifachen ihres Gewichts an kohlensaurem Kali oder Natron. Am besten ist es, sie vorher zu schlämmen. Mengt man die kieselsaure Verbindung mit einem Gemenge von ungefähr 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen kohlensaurem Natron, und erhitzt sie damit in einem kleinen Platintiegel, so schmilzt sie damit schon bei der Hitze einer guten Weingeistlampe vollkommen zusammen, und kann dadurch schon gänzlich zersetzt werden; es ist dann indessen gut, mehr als das Dreifache von kohlensaurem Alkali zu nehmen. Beim Schmelzen findet eine Entwikkelung von Kohlensäure statt, wodurch ein Sprützen entsteht, weshalb diese Methode bei quantitativen Untersuchungen nicht angewandt werden darf.

Die geglühte Masse, die theils geschmolzen, theils nur zusammengesintert sein kann (S. 285.), wird erst mit Wasser behandelt, und dann die Flüssigkeit mit einem Uebermaaſse von Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die wäſsrige Flüssigkeit ist grün, wie die geglühte Masse selbst, wenn auch nur wenig Manganoxydul vorhanden ist. Die grüne Flüssigkeit wird durch eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure roth, und endlich durch einen Ueberschuſs derselben, wenn sie zugleich etwas erwärmt wird, entfärbt, wobei Chlor entwickelt wird (S. 328.), weshalb diese Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht in einem Platingefäſse geschehen darf.

Die saure Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trockniſs abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei die Kieselsäure ungelöst

Digitized by Google

zurückbleibt (S. 283.). Da indessen Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd, wenn ihre Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure abgedampft, und nach dem Abdampfen etwas zu stark erhitzt worden sind, bei der Behandlung mit Wasser theilweise ungelöst zurückbleiben können, so wird die bis zur Trocknifs abgedampfte Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet und ungefähr eine Viertelstunde damit in Berührung gelassen. Man setzt darauf Wasser hinzu, filtrirt die ungelöste Kieselsäure, und behandelt die davon abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit auf dieselbe Weise, wie die von der Kieselsäure getrennte chlorwasserstoffsaure Auflösung, die man erhält, wenn kieselsäurehaltige Substanzen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden.

Wenn indessen in der kieselsauren Verbindung ein Alkali enthalten ist, so kann die Gegenwart desselben nicht gefunden werden, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron behandelt. Um sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit des Alkali's in der Verbindung zu überzeugen, mufs noch eine besondere Untersuchung angestellt werden. Für eine qualitative Untersuchung geschieht dies hinlänglich genau, wenn die fein geschlämmte kieselsaure Verbindung mit ungefähr dem Vier- oder Fünffachen ihres Gewichts an fein gepulverter salpetersaurer Baryterde gemengt, und in einem geräumigen Silbertiegel vorsichtig so lange geglüht wird, bis die salpetersaure Baryterde zersetzt ist. Es ist gut, die fein geriebene salpetersaure Baryterde, vor der Mengung mit der kieselsauren Verbindung, erst längere Zeit zu trocknen, damit sie nicht bei der Einwirkung der Hitze zu stark decrepitirt. Das Erhitzen kann im Anfange durch die Flamme einer Spirituslampe geschehen. Die Masse steigt zuerst sehr, sobald die salpetersaure Baryterde anfängt sich zu zersetzen; wenn sie nicht mehr zu steigen scheint, erhitzt man den Silbertiegel durch

Digitized by Google

ein Kohlenfeuer so stark, als er es, ohne zu schmelzen, erträgt.

Nach dem Glühen wird die Masse mit Wasser aufgeweicht, und dann in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Die saure Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, worauf man sie ungefähr eine Viertelstunde stehen läfst; hierauf übergiefst man sie mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, die dann abfiltrirt wird. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man zuerst etwas Schwefelsäure, so dafs der gröfste Theil, aber nicht die ganze Menge der Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt wird; darauf übersättigt man sie, ohne vorher zu filtriren, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch die in der Auflösung noch enthaltene Baryterde, so wie die Thonerde und das Eisenoxyd der kieselsauren Verbindung, gefällt werden. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt und die filtrirte Lösung durch Abdampfen concentrirt, wodurch zugleich auch der gröfste Theil des Ueberschusses vom kohlensauren Ammoniak verflüchtigt wird. Hierauf setzt man noch etwas Schwefelsäure zu derselben, um eine kleine Menge von Baryterde, die in der Flüssigkeit noch enthalten sein könnte, da die kohlensaure Baryterde nicht vollkommen unlöslich in Wasser ist, dadurch zu fällen. Gewöhnlich enthält die Auflösung indessen nur dann noch Baryterde, wenn der durch kohlensaures Ammoniak entstandene Niederschlag sehr lange ausgesüfst worden ist. Man mufs sich jedoch hüten, zu viel Schwefelsäure hinzuzufügen.

Nach dem Filtriren des etwa erhaltenen Niederschlages dampft man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glühet die abgedampfte Masse, um die ammoniakalischen Salze zu zerstören; es bleibt dann das in der Verbindung enthaltene Alkali im schwefelsauren Zustande zurück, und kann nun seiner Natur nach näher

bestimmt werden. Sind mehrere Alkalien in der Verbindung, so findet man diese auf die Weise, wie es S. 653. und S. 688. angegeben worden ist.

War Talkerde in der Verbindung, so befindet sich auch diese im schwefelsauren Zustande neben dem schwefelsauren Alkali, und wird von demselben so getrennt, wie es S. 655. angegeben worden ist. Die Zersetzung der kieselsauren Verbindungen darf bei quantitativen Analysen nicht durch salpetersaure Baryterde geschehen, wie dies im zweiten Theile dieses Werkes, S. 445., erörtert worden ist; bei qualitativen Untersuchungen ist es jedoch vortheilhafter, die Zersetzung hierdurch, und nicht durch kohlensaure Baryterde zu bewirken.

Eine andere Methode, um bei qualitativen Untersuchungen die kieselsauren Verbindungen, welche ein Alkali enthalten und sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, aufzuschliefsen, ist folgende: Man mengt die fein geschlämmte kieselsaure Verbindung in einer Platinschale, oder in einem etwas geräumigen Platintiegel, mit ungefähr 5 Theilen fein gepulverten Flufsspaths, der frei von metallischen Beimengungen sein mufs. Zu dieser Mengung setzt man so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dafs das Ganze, wenn es umgerührt worden ist, einen Brei bildet; man darf sich hierbei nur eines Platinstabes und nicht eines Glasstabes bedienen. Darauf erwärmt man das Platingefäfs bis zum schwachen Glühen, so dafs sich, aufser Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffgas, auch die überschüssige Schwefelsäure verflüchtigt.

Nach dem Erkalten spült man die geglühte Masse in ein Becherglas, giefst Wasser auf dieselbe, und läfst sie längere Zeit damit warm digeriren. Was dann noch ungelöst bleibt, besteht gröfstentheils aus schwefelsaurer Kalkerde. Der Rückstand wird abfiltrirt und einige Male ausgesüfst. Darauf setzt man zu der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, oder auch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak und freies Am-

Digitized by Google

moniak, um das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kalkerde, welche letztere durch die Schwefelsäure nicht vollständig ausgeschieden ist, vollkommen zu fällen. Den Niederschlag läfst man sich vollständig absetzen, und filtrirt ihn dann. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird darauf bis zur Trocknifs abgedampft, und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel geglüht. Der geglühte Rückstand besteht aus schwefelsaurem Alkali, das indessen mit schwefelsaurer Talkerde gemengt sein kann, wenn Talkerde in der zu untersuchenden Verbindung enthalten ist. — Diese Methode kann zwar auch unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaafsregeln, wie im zweiten Theile S. 446. gezeigt worden ist, bei quantitativen Untersuchungen angewandt werden; sie eignet sich jedoch besser zur *blofsen* Entdeckung eines Alkali's in kieselsauren Verbindungen.

Am besten ist es jedoch, sowohl bei *qualitativen*, als auch bei quantitativen Untersuchungen, die kieselsaure Verbindung, wenn sie sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht aufschliefsen läfst, und das Alkali in derselben bestimmt werden soll, durch concentrirte Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen. Diese Methode kann man indessen nur dann anwenden, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist, da sich die Fluorwasserstoffsäure nicht gut aufbewahren, und sich aus gepulvertem Flufsspath und concentrirter Schwefelsäure nur durch Destillation in einer Platinretorte rein und schnell bereiten läfst. In Ermangelung einer Platinretorte ist man gezwungen, eine Retorte von Blei zu nehmen.

Die Fluorwasserstoffsäure kann nur im *concentrirten* Zustande zur Zersetzung angewandt werden. Das fein geschlämmte und getrocknete Pulver der zu untersuchenden kieselsauren Verbindung übergiefst man damit in einem Platintiegel, wodurch eine heftige Einwirkung geschieht, und rührt das Ganze mit einem Platinspaten um. Darauf setzt man behutsam Schwefelsäure hinzu, und dampft alles bis zur Trocknifs ab, wobei man zuletzt

das Platingefäfs bis zum schwachen Glühen erhitzt, um alles entstandene Fluorkieselgas, so wie das Fluorwasserstoffgas und die überschüssige Schwefelsäure, vollständig zu verflüchtigen. Der geglühte Rückstand kann mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet werden, um Thonerde, Eisenoxyd und Talkerde, deren Verbindungen durch's starke Erhitzen im Wasser unlöslich werden, wieder auflöslich darin zu machen.

Bei dieser Methode, die kieselsauren Verbindungen durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, kann man recht gut die Gegenwart aller Bestandtheile, die Kieselsäure ausgenommen, die als Fluorkieselgas verflüchtigt wird, in der zu untersuchenden Verbindung auffinden. Die mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Masse wird nach einer Viertelstunde mit Wasser übergossen, wobei gewöhnlich etwas von der nicht zersetzten Substanz unaufgelöst zurückbleibt; man darf sie indessen nicht sogleich filtriren, weil sie sonst leicht durch das Filtrum geht und die Flüssigkeit trübe macht.

Enthält die Verbindung Kalkerde, so mufs der vom Wasser ungelöst bleibende Rückstand gut ausgesüfst werden, damit die entstandene schwefelsaure Kalkerde vom Wasser aufgelöst wird. Die Auflösung wird darauf mit Ammoniak versetzt, wodurch *Eisenoxyd* und *Thonerde* gefällt werden. Nach dem Filtriren wird dann die *Kalkerde* durch Oxalsäure und Ammoniak niedergeschlagen, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Die abgedampfte Masse wird nun noch geglühet, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen, worauf das *Alkali* im schwefelsauren Zustande zurückbleibt. Es kann mit schwefelsaurer *Talkerde* gemengt sein, wenn diese vorhanden war.

Es giebt nun noch einige wenige kieselsaure Verbindungen, welche sich weder durch Säure, noch durch Glühen mit kohlensaurem Alkali vollständig zersetzen lassen, und auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure

Digitized by Google

widerstehen. Sie sind S. 287. aufgeführt worden. Bei einer qualitativen Untersuchung geschieht die Zersetzung derselben auf folgende Weise: Man übergiefst die fein geschlämmte Verbindung in einem Silbertiegel mit einer sehr concentrirten Auflösung von reinem Kali, und dampft diese darauf unter Umrühren mit einem Silberspaten schnell zur Trocknifs ab; hierauf glüht man die trockne Masse im Tiegel so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, erträgt. Die geglühte Masse wird dann mit Wasser aufgeweicht und in ein Becherglas gespült, worauf sie so behandelt wird, wie kieselsaure Verbindungen, die mit kohlensaurem Alkali geglüht worden sind.

Es giebt indessen noch mehrere in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen, welche aufser den erwähnten häufiger vorkommenden Bestandtheilen noch andere seltenere enthalten. Diese in den kieselsauren Verbindungen seltener vorkommenden Bestandtheile sind oft in sehr kleinen Mengen in denselben enthalten, und werden daher oft bei qualitativen Untersuchungen übersehen. Bei der Anführung derselben soll daher nicht nur erwähnt werden, in welchen kieselsauren Verbindungen sie bisher angetroffen worden sind, sondern auch auf welche Weise am besten ihre Gegenwart gefunden werden kann.

1) Baryterde. Sie ist bis jetzt nur in Baryt-harmotom, und auch im Brewsterit angetroffen worden. Man scheidet sie am besten gleich aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit vermittelst eines Zusatzes von Schwefelsäure, wodurch sie als unlösliche schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Wenn in dem Minerale auch viel Kalkerde enthalten sein sollte, so kann zugleich auch schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, welche sich aber von der schwefelsauren Baryterde schon durch bloſses Wasser trennen läfst. — Nur wenn Strontianerde oder Bleioxyd in der

Digitized by Google

Verbindung enthalten sein sollten, würden diese zugleich auch aus der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt werden. Wie die Baryterde von diesen im schwefelsauren Zustande unterschieden werden kann, ist S. 676. angegeben worden.

2) Strontianerde. Sie ist von Connel gemeinschaftlich mit Baryterde und Kalkerde im Brewsterit gefunden worden. Man schlägt sie aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst Schwefelsäure nieder, und trennt sie von der Baryterde, und auch von der Kalkerde, wenn etwas von dieser gefällt sein sollte, nach den Methoden, welche Seite 651. angegeben worden sind.

3) Beryllerde. Sie findet sich im Smaragd, Euklas, Cymophan und Helvin. In den ersten drei dieser Verbindungen kommt sie mit Thonerde zusammen vor, mit welcher sie leicht verwechselt werden kann. Wenn man bei der Analyse zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak gesetzt hat, so ist in dem dadurch hervorgebrachten Niederschlage die Beryllerde enthalten, wenn sie in der Verbindung zugegen ist. Um die Gegenwart derselben zu finden, löst man den erhaltenen Niederschlag noch feucht in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu der concentrirten Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in einem etwas groſsen Ueberschuſs; hiermit läſst man den Niederschlag einige Zeit, am besten in einer Flasche, die verkorkt werden kann, in Berührung. Nach dem Filtriren des unaufgelösten Rückstandes findet sich die Beryllerde in der abfiltrirten Flüssigkeit, und kann aus derselben durch Abdampfen erhalten werden. Man prüft sie mit den Reagentien auf die Weise, wie es S. 49. angegeben worden ist.

Im Helvin ist so viel Manganoxydul enthalten, daſs die Beryllerde, wenn sie durch Ammoniak gefällt und

Digitized by Google

nicht schnell filtrirt worden ist, leicht durch Manganoxyd verunreinigt wird, von welchem sie indessen durch Auflösung in reinem Kali getrennt werden kann.

Aufserdem kommt die Beryllerde in kleinen Quantitäten noch in einigen Arten von **Gadolinit** vor; bei der Analyse derselben kann sie von der Yttererde durch Auflösung in reinem Kali getrennt werden.

Da die Beryllerde viel Aehnlichkeit mit der Thonerde hat, so ist es nothwendig, die bei der Analyse kieselsaurer Verbindungen erhaltene Thonerde auf Beryllerde zu untersuchen. Dies geschieht schon auf die Weise dafs man die Thonerde vermittelst salpetersaurer Kobaltauflösung durch das Löthrohr untersucht (S. 48.). Erhält man dadurch eine reine blaue Farbe, so ist die Thonerde rein von Beryllerde; erhält man indessen dadurch ein schmutziges Blau, so ist es rathsam, die Thonerde auf einen Gehalt an Beryllerde zu prüfen.

4) **Thorerde.** Diese Erde ist von *Berzelius* nur im **Thorit** aufgefunden, und von ihm auf folgende Weise aus demselben dargestellt und von den anderen Bestandtheilen getrennt worden. Nachdem das Mineral im pulverförmigen Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden war, wurde die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die saure Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas von Spuren von Bleioxyd und Zinnoxyd getrennt. Die von den gefällten Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgedunstet, in Wasser wiederum aufgelöst, und die Lösung mit einer Auflösung von Kali gekocht, wodurch eine Spur von Thonerde sich auflöste, die Thorerde aber gefällt wurde. Um sie von Eisenoxyd, Manganoxydul und Uranoxyd zu trennen, wurde sie wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst; die Auflösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und durch Abdunsten concentrirt. Hierauf wurden Krystalle von schwefelsaurem Kali so lange da-

Digitized by Google

mit in Berührung gelassen, als noch etwas davon aufgenommen wurde; der hierdurch entstandene pulverförmige weifse Niederschlag wurde mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali gewaschen, in welcher das Doppelsalz der Thorerde unlöslich ist (S. 53.), dann in heifsem Wasser aufgelöst, und durch eine Auflösung von Kali wiederum gefällt.

5) Yttererde. Sie findet sich in den Gadoliniten, auch im Orthit und Pyrorthit. Wenn zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak gesetzt wird, so befindet sich in dem dadurch entstandenen Niederschlage die Yttererde. Durch Behandlung mit einer Auflösung von reinem Kali trennt man die Thonerde und Beryllerde davon, wenn diese zugegen sein sollten. Den vom Kali ungelöst gebliebenen Rückstand löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit wenigem Wasser, und fällt aus derselben durch eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali das in den Gadoliniten und Orthiten immer befindliche Ceroxydul, indem man die Auflösung mit den Krystallen des Salzes 24 Stunden in Berührung läfst; der hierdurch entstehende Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgesüfst, in welcher das Ceroxydul unlöslich, die Yttererde aber auflöslich ist (S. 55. und S. 57.). In der abfiltrirten Flüssigkeit ist dann die Yttererde enthalten, die aus derselben durch Ammoniak gefällt werden kann, wodurch indessen zugleich auch Eisenoxyd gefällt wird, das in den erwähnten Mineralien als Eisenoxydul zugegen ist. Man kann beide schon hinreichend trennen, wenn man vor der Fällung mit Ammoniak die saure Flüssigkeit genau durch Ammoniak sättigt, und dann eine Auflösung von bernsteinsaurem Ammoniak hinzufügt, wodurch das Eisenoxyd als bernsteinsaures Salz gefällt wird. Setzt man darauf zur abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschufs, so wird dadurch die Yttererde gefällt.

Digitized by Google

6) **Ceroxydul.** Es findet sich im **Cerit**, **Cerin**, so wie auch in den **Gadoliniten**, **Orthit**, **Pyrorthit**, überhaupt in allen Mineralien, in welchen sich Yttererde findet, mit welcher es fast immer zusammen vorzukommen scheint. Wie es ausgeschieden und von der Yttererde, mit welcher es sehr viel Aehnlichkeit hat, getrennt werden kann, ist so eben, als von dieser die Rede war, angeführt worden.

7) **Zirconerde.** Sie macht einen wesentlichen Bestandtheil des **Zircons** und, nach **Stromeyer**, des **Eudialyts** aus. Nach der Zersetzung des Zircons durch reines Alkali, die schwer zu bewerkstelligen ist, wird die geglühte Masse wie gewöhnlich mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise durch Abdunstung abgeschieden; hierbei mufs aber eine sehr geringe Hitze angewendet werden, weil sonst neben der abgeschiedenen Kieselsäure auch viel Zirconerde in Chlorwasserstoffsäure ungelöst bleiben kann. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Ammoniak die Zirconerde gefällt. Enthält der Zircon eine Spur von Eisenoxyd, so wird diese mit der Zirconerde niedergeschlagen.

In dem Eudialyt ist die Zirconerde, aufser mit Kieselsäure, noch mit Kalkerde, mit Natron, Eisenoxyd, Manganoxyd und mit einer kleinen Menge von Chlornatrium verbunden. Nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung der Kieselsäure, wird darauf die Zirconerde, wie bei der Untersuchung des Zircons, durch Ammoniak gefällt, wodurch neben der Zirconerde auch das Eisenoxyd ausgeschieden wird. Bei einer qualitativen Untersuchung kann man Eisenoxyd hinlänglich genau von der Zirconerde dadurch trennen, dafs man den erhaltenen Niederschlag abfiltrirt und stark glüht; die Zirconerde wird dann unlöslich in Chlorwasserstoffsäure (S. 59.), und der gröfste Theil des Eisenoxyds kann durch Chlorwasserstoffsäure aus der geglühten Masse ent-

Digitized by Google

fernt werden. Eine bessere Trennung der Zirconerde vom Eisenoxyd, die auch bei quantitativen Untersuchungen angewandt wird, geschieht dadurch, dafs man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Zirconerde und des Eisenoxyds Weinsteinsäure setzt, bei deren Anwesenheit beide Basen aus ihren Auflösungen durch Alkalien nicht gefällt werden (S. 61. und S. 92.), und darauf aus der mit Ammoniak übersättigten Auflösung das Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefeleisen fällt. Um aus der von dem Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit die Zirconerde abzuscheiden, mufs man sie bis zur Trocknifs abdampfen, und die abgedampfte Masse beim Zutritt der Luft so lange glühen, bis die Kohle der Weinsteinsäure verbrannt ist; die Zirconerde bleibt dann in einem in den meisten Säuren unlöslichen Zustande zurück.

8) Zinkoxyd. Dieses Oxyd findet sich im Zinkkieselerze. Um in dieser Verbindung das Zinkoxyd zu finden, fällt man aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die darin enthaltenen Spuren von Bleioxyd und Zinnoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffwasser; darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, und setzt Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu derselben, wodurch das Zinkoxyd als ein weifser Niederschlag von Schwefelzink gefällt wird, und als solches leicht erkannt werden kann. Durch das Löthrohr läfst sich das Zinkoxyd im Zinkkieselerze weniger leicht entdecken, da es nur schwer einen Zinkrauch giebt, wenn es auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme mit Soda behandelt wird.

9) Nickeloxyd. Es macht einen Bestandtheil des Pimeliths aus, und kommt auch in sehr kleinen Quantitäten im Chrysopras und, nach Stromeyer, in einigen Arten von Olivin vor. Im Pimelith kann das Nickeloxyd schon durch das Löthrohr gefunden werden, indem dieser bei der Behandlung mit Borax und Phosphorsalz die Reactionen des Nickeloxyds zeigt (S. 82.); auch erhält

Digitized by Google

man bei der Behandlung desselben mit Soda auf Kohle viel reducirtes metallisches Nickel. Bei der qualitativen Untersuchung der anderen Mineralien läfst sich die kleine Menge des Nickeloxyds am besten erkennen, wenn man die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Ammoniak im Uebermaafs versetzt, und zu der filtrirten Auflösung etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzufügt; es entsteht dadurch eine geringe schwarze Fällung von Schwefelnickel, die dann noch ferner untersucht wird.

10) Cadmiumoxyd. Um dieses Oxyd, das wohl in manchen Arten von kieselsaurem Zinkoxyd enthalten sein mag, zu entdecken, würde es bei einer qualitativen Analyse wohl am besten sein, durch die von der Kieselsäure abfiltrirte und mit Wasser verdünnte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas zu leiten, wodurch gelbes Schwefelcadmium würde gefällt werden, zugleich aber die Spuren von Bleioxyd und Zinnoxyd, die darin enthalten sein könnten, ebenfalls als Schwefelmetalle würden niedergeschlagen werden.

11) Bleioxyd. Spuren von Bleioxyd sind in mehreren kieselsäurehaltigen Verbindungen gefunden worden, wie z. B. im Thorit, im Zinkkieselerze u. s. w. Diese Spuren von Bleioxyd können vollständig in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit enthalten sein; gröfsere Mengen von Bleioxyd würden sich als Chlorblei nur theilweise auflösen, und von der Kieselsäure nicht vollständig durch Auswaschen trennen lassen, weshalb dann zur Zersetzung statt Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure müfste angewandt werden. Aus der sauren Flüssigkeit wird nun, ehe man sie mit Ammoniak behandelt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas das Bleioxyd als Schwefelblei gefällt, und kann dann näher untersucht werden. Gewöhnlich mufs man es noch mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, um Spuren von Schwefelzinn davon zu trennen, denn

Digitized by Google

gewöhnlich sind Spuren von Bleioxyd in kieselsauren Verbindungen von Spuren Zinnoxyd begleitet.

12) Uranoxyde. Das Uranoxyd macht den Hauptbestandtheil der Pechblende aus; aufserdem findet man es noch in kleinen Mengen in mehreren kieselsauren Verbindungen, wie im Thorit. Um in diesen die Spuren des Uranoxyds zu entdecken, wird, nach Abscheidung der Kieselsäure und Uebersättigung der davon getrennten Flüssigkeit mit Ammoniak, der hierdurch entstandene Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung mit Kali versetzt. Die durch das Kali bewirkte Fällung digerirt man dann mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch das Uranoxyd aufgelöst wird. Die Auflösung kann zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit verdünnter Essigsäure digerirt werden, wodurch das Uranoxyd aufgelöst wird. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe, und Ammoniak bewirkt in ihr einen gelben Niederschlag, der sich vor dem Löthrohre verhält, wie es Seite 110. angegeben ist.

13) Kupferoxyd. Es bildet einen Hauptbestandtheil im Dioptas und Kieselmalachit; wenn diese durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, so enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit weiter keinen wesentlichen Bestandtheil, als das Kupferoxyd. In sehr kleinen Mengen hat man das Kupferoxyd in einigen Arten von Idocras von Norwegen, im Cerin, im Allophan und im Thonschiefer gefunden, in denen die Gegenwart desselben schon durch das Löthrohr auf die gewöhnliche Weise (S. 118.) dargethan werden kann. Um indessen bei Untersuchung auf nassem Wege die Spuren von Kupferoxyd nicht zu übersehen, mufs man, nach der Behandlung der Mineralien mit kohlensaurem Alkali, und nach der Zersetzung der geglühten Masse vermittelst Chlorwasserstoffsäure, aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Spuren von

Digitized by Google

Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer fällen.

14) Zinnoxyd. Dieses scheint in sehr vielen kieselsäurehaltigen Verbindungen vorzukommen, doch ist es darin immer nur als ein unwesentlicher, in sehr kleinen Mengen vorkommender Bestandtheil enthalten, so dafs man seine Aufmerksamkeit besonders darauf richten mufs, um bei der Untersuchung Spuren von Zinnoxyd zu finden. Berzelius fand Spuren von Zinnoxyd in einigen Arten von Smaragd, im Euklas, im Zinkkieselerze und im Thorit; aber gewifs findet es sich noch in sehr vielen anderen Mineralien, nur ist die Gegenwart desselben bis jetzt übersehen worden.

Am sichersten verfährt man, um es zu erkennen, wenn man durch die von der Kieselsäure getrennte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Hierdurch wird das Zinnoxyd in Schwefelzinn verwandelt, und als solches, wenn auch nur Spuren davon in der Auflösung enthalten sind, niedergeschlagen; doch dann geschieht in letzterem Falle die Fällung nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit, und besonders nach dem Erwärmen der sauren Flüssigkeit (S. 180.).

Wenn in der kieselsauren Verbindung zugleich noch Bleioxyd, oder ein anderes Metalloxyd vorhanden ist, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt wird, was schon in den meisten Fällen durch die Farbe des Niederschlages erkannt werden kann, so mufs das erhaltene Schwefelmetall mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt werden, wodurch das Schwefelzinn aufgelöst wird. Diese Auflösung des Schwefelzinns braucht man nur in einem Platintiegel bis zur Trocknifs abzudampfen, und die abgedampfte Masse beim Zutritt der Luft zu glühen; man erhält dann Zinnoxyd, das durch die Löthrohrflamme auf Kohle mit Hülfe von Soda zu metallischem Zinn reducirt werden mufs.

In einigen Fällen bilden jedoch die Spuren Zinnoxyd

oxyd mit einigen Basen, namentlich mit der Beryllerde, Verbindungen, welche nach der Zersetzung der kieselsauren Substanz nur unvollständig, oder sehr schwer durch Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Dies ist der Fall, wenn Euklas und Smaragd, die Zinnoxyd enthalten, auf gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden. Nach der Uebersättigung der geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure bleibt dann ein weifses Pulver ungelöst, das sich von unzersetztem Steinpulver, so wie von ausgeschiedener Kieselsäure, leicht unterscheiden läfst, und von letzterer mechanisch leicht getrennt werden kann. Dies ungelöste weifse Pulver besteht aus einer Verbindung von Zinnoxyd mit Beryllerde, und wird nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali leicht in Wasser aufgelöst. Aus dieser Auflösung kann durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd als Schwefelzinn gefällt werden, das, wenn es vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle behandelt wird, ein Zinnkorn giebt. — Behandelt man kieselsaure Verbindungen, die Spuren von Zinnoxyd enthalten, unmittelbar durch das Löthrohr mit Soda auf Kohle, so erhält man keine deutliche Spuren von reducirtem Zinn.

15) Chromoxyd. Auch dieses Oxyd ist ein zwar häufiger, aber in den meisten Fällen unwesentlicher Bestandtheil kieselsaurer Verbindungen. Mehrere derselben verdanken ihre schöne grüne Farbe dem Chromoxyd, wie z. B. der edle Smaragd aus Peru; doch rührt diese schöne grüne Färbung des Smaragds nicht immer vom Chromoxyd her, wie z. B. bei dem aus Sibirien und aus Salzburg. Aber nicht blofs grün scheinen kieselsaure Verbindungen durch kleine Mengen von Chromoxyd gefärbt zu werden, sondern auch blutroth, wie z. B. der Pyrop. Diese durch Chromoxyd blutroth gefärbten kieselsauren Verbindungen haben die Eigenthümlichkeit, durch blofses Erhitzen schwarz und undurchsichtig zu werden; beim allmähligen Erkalten werden sie, gegen das Tageslicht gesehen, gelblich oder schön chromgrün, und nach

Digitized by Google

dem vollständigen Erkalten erhalten sie wieder ihre ursprüngliche Farbe. Aufserdem sind kleine Mengen von Chromoxyd noch im Schillerspath und in einigen Arten von Serpentin gefunden worden.

Die Gegenwart des Chromoxyds kann in den kieselsauren Verbindungen, wenn die Menge desselben auch sehr gering ist, schon oft durch's Löthrohr entdeckt werden, da sie Flüssen von Borax oder Phosphorsalz nach dem vollständigen Erkalten eine chromgrüne Farbe mittheilen, die jedoch gewöhnlich sehr schwach, wie z. B. bei denen des edlen Smaragds, ist. Wenn indessen in der Verbindung noch zugleich viel Eisenoxyd enthalten ist, so bekommen die Flüsse durch dieses die gewöhnliche grüne Farbe des Eisens, in welcher man keine sichtliche Einmengung von Chromgrün bemerken kann.

Auf nassem Wege findet man die Gegenwart des Chromoxyds, wenn die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, in dem Niederschlage, der durch Ammoniak in der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit hervorgebracht wird. Auch wenn das Chrom als Chromsäure in der kieselsauren Verbindung enthalten ist, so findet es sich als Chromoxyd in diesem Niederschlage, der aufserdem noch Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. enthalten kann. Man trocknet ihn und kocht ihn, wenn Thonerde zugegen ist, mit einer Auflösung von reinem Kali, wodurch Thonerde aufgelöst wird, während Eisenoxyd und Chromoxyd unaufgelöst bleiben. Diese kann man nun in einem kleinen Porcellantiegel mit salpetersaurem Kali schmelzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandeln; es löst sich dann chromsaures Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Aus dieser Auflösung, die durch Salpetersäure neutralisirt werden mufs, kann die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul, durch salpetersaure Baryterde, oder durch salpetersaures Bleioxyd gefällt werden; der erhaltene Niederschlag wird

Digitized by Google

durch's Löthrohr auf die Gegenwart von Chrom untersucht.

Wird eine chromoxydhaltige kieselsaure Verbindung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt, so erhält man häufig, nach Behandlung der geglühten Masse vermittelst Chlorwasserstoffsäure, eine Kieselsäure, welche braun aussieht und braunes chromsaures Chromoxyd enthält. Wird indessen die braune Kieselsäure in einem kleinen Porcellantiegel mit salpetersaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure digerirt, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, so bleibt nachher, wenn man die trokkene Masse auf die gewöhnliche Weise mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt, weifse Kieselsäure zurück, während die Auflösung Chromoxyd enthält. Man bewirkt die vollkommene Reduction der vorhandenen Chromsäure zu Chromoxyd noch leichter, wenn man während des Abdampfens zur chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit etwas Alkohol setzt.

16) Titansäure. Als wesentlicher Bestandtheil kommt die Titansäure mit Kieselsäure verbunden nur im Titanit (Sphen) vor, der aufser diesen beiden Bestandtheilen noch Kalkerde enthält. Der Gehalt an Titansäure ist in diesem Mineral zwar sehr bedeutend, doch kann die Gegenwart derselben vor dem Löthrohre durch die Farbe, welche die Titansäure den Flüssen gewöhnlich ertheilt, nicht ganz leicht erkannt werden, obgleich die Gegenwart der Kieselsäure und Kalkerde das Entstehen der charakteristischen Farbe nicht verhindern kann. Eine Perle aus Borax erleidet durch Titanit in der inneren Löthrohrflamme gar keine blaue Färbung, und eine Perle aus Phosphorsalz wird durch Titanit nur blau gefärbt, wenn man sie damit lange im Reductionsfeuer behandelt.

Sehr kleine Spuren von Titansäure finden sich, wie das Zinnoxyd, als ein unwesentlicher Bestandtheil in einigen Mineralien. Man hat sie gefunden im Cymophan,

Digitized by Google

im Cyanit, in einigen Arten von Glimmer, und im Achmit. Wenn man diese Mineralien auf die gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Alkali glüht, und darauf die geglühten Massen mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt, so löst sich die Titansäure als titansaures Alkali in der Chlorwasserstoffsäure auf. Wird dann die saure Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure bei sehr gelinder Hitze abgedunstet, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt, so löst sich, neben der Thonerde, dem Eisenoxyd und andern Bestandtheilen, auch die Titansäure wieder auf, fällt aber, wenn zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak gesetzt wird, gemeinschaftlich mit der Thonerde und dem Eisenoxyd nieder. Wenn dieser Niederschlag nach dem Trocknen geglüht, und dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so bleibt der gröfste Theil der Titansäure ungelöst, und kann, obgleich dieselbe nicht ganz rein, sondern durch Eisenoxyd röthlich gefärbt ist, wie der Rutil, der auch etwas Eisenoxyd enthält, durch das Löthrohr als Titansäure erkannt werden. Ist nach dem Glühen des Minerals mit kohlensaurem Alkali die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure bei zu starker Hitze abgedampft worden, so ist zu fürchten, besonders wenn sie beim Abdampfen bis zum Kochen erhitzt worden ist, dafs die Spuren von Titansäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser gröfstentheils neben der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben.

17) Tantalsäure. Sie ist bis jetzt blofs als unwesentlicher Bestandtheil von Berzelius in einigen Arten von Smaragd angetroffen worden. Wenn dies Mineral mit kohlensaurem Alkali geglüht, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, so bleiben die Spuren von Tantalsäure nicht, wie man vermuthen sollte, neben der Kieselsäure ungelöst zurück, sondern befinden sich in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüs-

Digitized by Google

sigkeit gemeinschaftlich mit der Beryllerde und Thonerde aufgelöst. Auch bei der Auflösung der Beryllerde in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak folgen die Spuren der Tantalsäure der Beryllerde, werden aber von ihr auf die Weise getrennt, dafs man die Erde nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflöst, wobei die Tantalsäure mit Kieselsäure gemengt unaufgelöst zurückbleibt.

18) Borsäure. Sie ist in vielen Mineralien angetroffen worden, und in diesen theils in grofsen, theils in kleineren Quantitäten enthalten. Sie macht einen Hauptbestandtheil des Datholits und des Botryolits aus; in kleineren Mengen hat man sie in den verschiedenen Arten von Turmalin und Axinit gefunden. Turner hat vermittelst des Löthrohrs, auf die Weise, wie es S. 280. angeführt wurde, die Gegenwart der Borsäure noch aufserdem in dem Topas aus Brasilien, so wie in einem Granat von Norwegen (Colophonit) gefunden, und C. G. Gmelin entdeckte sie auf dieselbe Weise in einigen Arten von Glimmer, Lepidolith und Pinit. Es ist indessen, nach Kersten, die Auffindung der Borsäure durch das Löthrohr nicht ganz zuverlässig, da andere, nicht borsäurehaltige Mineralien eine ähnliche Reaction vor dem Löthrohre zeigen, wie z. B. einige Arten von Flufsspath. — Am sichersten erkennt man die Gegenwart der Borsäure in solchen kieselsauren Verbindungen, die sich durch eine Säure zersetzen lassen, wenn man diese im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, und darauf, ohne erst die Kieselsäure abzuscheiden, Alkohol hinzufügt, den man anzündet. Die grüne Flamme der Alkoholflamme beweist dann die Gegenwart der Borsäure. Zur Zersetzung der kieselsauren Verbindung darf man aus Gründen, die S. 279. angeführt wurden, statt der Schwefelsäure nicht Chlorwasserstoffsäure anwenden.

Widersteht die kieselsaure Verbindung der Einwirkung der Säuren, so glüht man sie im fein gepulverten

Digitized by Google

Zustande mit ungefähr dem Dreifachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron, zersetzt die geglühte Masse mit Schwefelsäure, die nur mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, und setzt darauf Alkohol hinzu, dessen Flamme dann selbst durch eine nur geringe Menge Borsäure grün gefärbt wird.

19) Phosphorsäure. Auch diese Säure wird in kleinen Mengen in kieselsäurehaltigen Verbindungen angetroffen. Man hat sie zwar bis jetzt nur im Sordawalit und in einigen Arten von Lepidolith gefunden, doch ist es wahrscheinlich, dafs sie noch in mehreren andern kieselsauren Verbindungen in kleinen Mengen enthalten ist, da die Gegenwart derselben leicht übersehen werden kann, wenn man bei der Untersuchung nicht seine Aufmerksamkeit besonders darauf richtet. Sie scheint vorzüglich in mehreren solchen kieselsäurehaltigen Mineralien vorzukommen, in welchen kleine Mengen von Fluorverbindungen enthalten sind.

Um die Phosphorsäure in diesen Verbindungen zu finden, sie mögen nun durch Säuren sich zersetzen lassen oder nicht, glüht man diese mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Natron und Kali, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser, welches nur das überschüssige kohlensaure Alkali, so wie phosphorsaures Alkali, auflöst, wenn die in der zu untersuchenden Verbindung enthaltenen Basen in kohlensaurem Alkali unlöslich sind.

In der Auflösung erkennt man die Phosphorsäure, wenn auch die Menge derselben gering ist, auf folgende Weise: Man sättigt zuerst die Auflösung mit Salpetersäure, oder besser mit Essigsäure, und setzt darauf eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu, wodurch phosphorsaures Bleioxyd gefällt wird, das sich als solches durch das Löthrohr erkennen läfst (S. 258.). Man kann auch in der mit Salpetersäure gesättigten Auflösung die Gegenwart der Phosphorsäure durch salpetersaures Silberoxyd finden (S. 259.).

Digitized by Google

Es ist unmöglich, in kieselsauren Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 266. gezeigt worden ist, vor dem Löthrohre zu entdecken, da immer die Menge derselben für diese Versuche nicht bedeutend genug ist.

20) Kohle. Die einzige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindung, welche Kohle in bedeutender Menge enthält, ist der Pyrothit. In diesem kann man die Gegenwart der Kohle schon daran erkennen, dafs der Pyrothit, wenn er gelinde durch das Löthrohr erhitzt, und dann an einer Stelle geglüht wird, Feuer fängt, und von selbst zu glimmen fortfährt, ohne jedoch Flamme und Rauch zu geben, worauf das Mineral weifs oder weifsgrau wird. Auch wenn der Pyrothit mit salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird, so geschieht eine Verpuffung, wie durch kohlehaltige Substanzen.

Sehr kleine Mengen Kohle, oder vielmehr organischer kohlehaltiger Substanzen von einer noch nicht bekannten Zusammensetzung, finden sich in sehr vielen kieselsauren Verbindungen, und sind Ursach, dafs diese sich schwarz färben, wenn sie in einem kleinen Kölbchen über der Spirituslampe erhitzt werden; die schwarze Farbe verschwindet beim Erhitzen an der Luft, indem dann die Kohle verbrennt. Man sieht dies besonders bei kieselsauren Verbindungen, welche viel Talkerde und zugleich Wasser enthalten, wie beim Speckstein, Meerschaum, Picrosmin, Pyrallolith, Serpentin, Agalmatolith, Pimelith, Chondodrit und Koupholith.

In einigen kieselsauren Verbindungen ist Kohlensäure enthalten, jedoch in den meisten Fällen in Folge einer Einmengung von kohlensaurer Kalkerde, oder von anderen kohlensauren Verbindungen; sie brausen daher, wenn sie im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen werden.

21) Fluor. Dies ist in ziemlicher Menge im Topas, Chondodrit und in einigen Arten von Glimmer enthalten, besonders in denjenigen, in welchen sich Li-

Digitized by Google

thion findet; kleinere Mengen davon hat man indessen in sehr vielen kieselsauren Verbindungen gefunden, namentlich in den meisten, jedoch nicht in allen, Arten Glimmer, in fast allen Arten von Amphibol, im Karpholith, im Apophyllit, so wie in einigen Arten von Chabasit und Scapolith. In einigen von diesen kieselsauren Verbindungen, aber nur in solchen, welche zugleich gröfsere oder geringere Mengen Wasser enthalten, läfst sich die Gegenwart der Fluorverbindung gewöhnlich schon durch das Löthrohr auf die Weise, wie es S. 430. gezeigt ist, leicht erkennen; enthalten sie indessen keine Spur von Wasser, so kann in ihnen selbst die Gegenwart einer grofsen Menge von Fluor bei der Untersuchung leicht übersehen werden. Man mufs dann die Methoden anwenden, die S. 428. angeführt wurden.

Wenn man die Gegenwart einer Fluorverbindung durch das Löthrohr in kieselsauren Verbindungen gefunden zu haben glaubt, mufs man immer durch eine genauere Untersuchung sich noch sicherer davon überzeugen, besonders wenn nur Spuren von einer Fluorverbindung vorhanden sind, und die kieselsaure Verbindung sich durch Schwefelsäure nicht zersetzen läfst. Dies geschieht auf die Weise, wie es S. 427. beschrieben worden ist. Man bekommt, wenn diese Methode befolgt wird, einen Niederschlag von Fluorcalcium, selbst wenn auch nur Spuren von einer Fluorverbindung in der kieselsauren Verbindung vorhanden sind. Das erhaltene Fluorcalcium mufs man auf die bekannte, S. 425. erwähnte Weise vermittelst Schwefelsäure zersetzen, um zu sehen, ob Glas geätzt wird, wodurch die Gegenwart des Fluors sicher erwiesen wird.

Es ist übrigens zu bemerken, dafs in dem durch Chlorcalcium entstandenen Niederschlag neben dem Fluorcalcium noch im Wasser unlösliche Verbindungen der Kalkerde mit Säuren enthalten sein können, wenn diese sich in der kieselsauren Verbindung befinden sollten. Vorzüglich kann dieser Niederschlag noch phosphorsaure

Kalkerde, oder überhaupt Verbindungen von Kalkerde mit den Säuren, die S. 659. angeführt wurden, enthalten. Am sorgfältigsten mufs man indessen die Gegenwart der Phosphorsäure darin nachsuchen, weil diese Säure, wie schon oben, S. 726., bemerkt wurde, sehr häufig in Mineralien vorkommt, welche Fluorverbindungen enthalten. Wenn man daher den Niederschlag in einem Platintiegel durch Schwefelsäure zersetzt hat, um sich durch Aetzung des Glases von der Gegenwart des Fluors zu überzeugen, behandelt man den schwach geglühten Rückstand mit vielem Wasser, der die gebildete schwefelsaure Kalkerde auflöst und die phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, die dann ferner untersucht werden kann.

22) Chlor. Man hat das Chlor in mehreren kieselsauren Verbindungen, aber immer nur in nicht bedeutender Menge, gefunden, namentlich im Sodalith, Eudialith und Pyrosmalith. Um in kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, die Gegenwart einer Chlorverbindung zu finden, zersetzt man sie durch Salpetersäure, doch mufs man, wenn es möglich ist, jede Erwärmung dabei vermeiden; wenn Wärme indessen angewandt werden mufs, ist es am besten, die Salpetersäure auf das Steinpulver in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel einwirken zu lassen. Zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wodurch Chlorsilber gefällt wird, das leicht erkannt werden kann. Will man dann noch die übrigen Bestandtheile untersuchen, so entfernt man aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit zuerst das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und verfährt dann auf die gewöhnliche Weise. Die oben genannten Mineralien lassen sich sämmtlich durch Salpetersäure zersetzen; der Pyrosmalith wird jedoch ziemlich schwierig, und nur bei Anwendung von etwas Wärme, durch Salpetersäure zersetzt.

Sollte die kieselsaure Verbindung der Einwirkung der

Digitized by Google

Säuren widerstehen, so mufs sie mit kohlensaurem Alkali, das frei von einer Verunreinigung mit alkalischem Chlormetall sein mufs, geglüht werden. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, welches aufser überschüssigem kohlensauren Alkali auch Chlorkalium oder Chlornatrium auflöst. Man übersättigt die alkalische Auflösung mit Salpetersäure, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, wodurch Chlorsilber gefällt wird.

Durch das Löthrohr kann man zwar in diesen kieselsauren Verbindungen die Gegenwart des Chlors auf die Weise finden, wie es S. 410. gezeigt worden ist, doch mufs man die Untersuchung auf nassem Wege nie unterlassen, da sie in diesem Falle nur allein ein sicheres Resultat giebt.

23) Schwefel. Er findet sich in einigen kieselsauren Verbindungen entweder als Schwefelmetall, oder als ein schwefelsaures Salz. Als Schwefelmetall findet er sich im Helvin, in welchem der Schwefel als Schwefelmangan enthalten ist, und die Gegenwart desselben kann sehr leicht an der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas erkannt werden, die bei der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure statt findet. Auch im Hauyn, Nosian und Lasurstein scheint wenigstens ein Theil des Schwefels als Schwefelmetall enthalten zu sein, weil diese Mineralien bei der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure einen Geruch von Schwefelwasserstoffgas entwickeln, der jedoch bei der Zersetzung des Nosians nur unbedeutend ist.

Sollte Schwefel in einer kieselsauren Verbindung als ein Schwefelmetall enthalten sein, das nicht durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt werden kann, so könnte man bei der Behandlung der Verbindung mit rauchender Salpetersäure die Gegenwart des Schwefels nur durch die Bildung von Schwefelsäure finden. Man kann auch in diesem Falle

Digitized by Google

die kieselhaltige Verbindung mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali glühen, um, nach Behandlung der geglühten Masse mit Wasser, in der Auflösung die Gegenwart der Schwefelsäure, nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum zu finden.

Der Schwefel kommt in einigen kieselsauren Verbindungen als Schwefelsäure vor. Im Hauyn, Nosian und Lasurstein ist aufser Schwefelmetall auch noch Schwefelsäure enthalten; denn nach der Zersetzung dieser Mineralien, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, erhält man in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum, eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Es ist indessen nöthig, die Kieselsäure ziemlich gut auszuwaschen, weil diese Mineralien Kalkerde enthalten, die nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure in Wasser schwerlösliche schwefelsaure Kalkerde bildet.

Sollte Schwefelsäure in kieselsauren Verbindungen enthalten sein, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, so müfste man die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron glühen, und die geglühte Masse mit Wasser behandeln. In der wäfsrigen Auflösung, welche neben dem schwefelsauren Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, würde dann, nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Gegenwart der Schwefelsäure leicht erkannt werden können.

In den kieselsauren Verbindungen, welche Schwefel oder Schwefelsäure, aber dabei keine eigentlichen Metalloxyde, oder diese nur in sehr geringer Menge enthalten, kann man durch das Löthrohr die Gegenwart des Schwefels erkennen, wenn man die Verbindung mit Soda auf Kohle vermittelst der inneren Löthrohrflamme behandelt. Man erhält dann eine oft unklare Perle, die beim Erkal-

Digitized by Google

ten roth wird (S. 205.). Dies glückt indessen nicht beim Helvin, wegen dessen grofsen Gehaltes an Mangan. Man kann aber durch das Löthrohr die Gegenwart des Schwefels in diesen Verbindungen immer erkennen, wenn man sie mit einem Uebermaafse von Soda auf Kohle durch die Löthrohrflamme behandelt, und die geglühte Masse auf ein Silberblech legt, auf welchem sie befeuchtet wird, indem dann das Silber braun oder schwarz gefärbt wird.

2) *Ueber die Analyse der Mineralwasser.*

Die in den Mineralwassern, Salzsoolen und Brunnenwassern bis jetzt gefundenen Salze enthalten folgende Basen und Säuren. Basen: Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd; Säuren: Schwefelsäure, schweflichte Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure; ferner Chlor, Fluor, Brom, Jod und Schwefel, an ein Metall der genannten Basen gebunden.

Diese Bestandtheile sind indessen nicht alle in einem Mineralwasser enthalten, und einige derselben kommen darin in so aufserordentlich kleiner Menge vor, dafs man viele derselben bei einer qualitativen Untersuchung übersehen kann. In jedem Falle ist es zweckmäfsig, bei der qualitativen Untersuchung der Mineralwasser erst durch Reagentien die Stoffe zu suchen, welche darin in gröfserer Menge sich finden, und dann die kleinen Antheile der seltener vorkommenden Bestandtheile zu bestimmen.

Beabsichtigt man nach der qualitativen Untersuchung eine quantitative Analyse des Mineralwassers anzustellen, so können durch letztere viele der in sehr kleinen Mengen vorkommenden Substanzen bestimmt werden, deren

Digitized by Google

findung bei der qualitativen Untersuchung dieselbe un-
:er Weise sehr erschweren würde.

Die Auffindung der Hauptbestandtheile eines Mine-
vassers ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden; sie
n in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden.

Man nimmt zur Prüfung jedes Bestandtheils fast im-
r eine neue Menge des Wassers, und findet dieselben
folgende Weise:

Auffindung der Säuren.

1) Man setzt zum Wasser frisch bereitete blaue Lack-
stinctur in kleiner Menge (in einigen Tropfen). Ver-
dert sich die blaue Farbe in's Röthliche, so zeigt dies
wöhnlich die Gegenwart freier Kohlensäure im
ineralwasser an. Man überzeugt sich davon noch be-
mmter, wenn man dieselbe blaue Lackmustinctur in
eicher Menge zu einem Theile des Mineralwassers setzt,
chdem man es vorher längere Zeit gekocht hat. Rührte
e bei der anderen Probe entstandene Röthe von freier
ohlensäure her, so wird dieselbe bei dem gekochten
Vasser nicht erfolgen. Auch wird dann oft schwach
eröthetes Lackmuspapier vom gekochten Wasser gebläut.

Man findet die freie Kohlensäure im Wasser auch
och auf die Weise, dafs man zu einem Theile des Mi-
eralwassers Kalkwasser in geringer Menge hinzusetzt.
ntsteht dadurch ein Niederschlag, welcher durch eine
röfsere Menge von hinzugesetztem Mineralwasser wie-
er verschwindet, so ist dies ein Beweis von freier Koh-
ensäure, oder von zweifach kohlensaurem Alkali. Die
neisten Mineralwasser enthalten die Kohlensäure an Al-
alien und Erden als zweifach kohlensaure Salze gebun-
len, aber aufserdem häufig freie Kohlensäure. Diese letz-
ere entdeckt man auf die angegebene Weise durch Lack-
nustinctur. Sind blofs zweifach kohlensaure Salze ohne
reie Kohlensäure vorhanden, so erfolgt eine Röthung der
Lackmustinctur nicht.

Fehlen im Wasser die zweifach kohlensauren Alkalien, enthält dasselbe nur zweifach kohlensaure Erden (Kalkerde und Talkerde), und aufser diesen keine freie Kohlensäure, so verschwindet der durch Kalkwasser im Mineralwasser entstandene Niederschlag durch einen bedeutenden Zusatz des Mineralwassers nicht.

Ein Mineralwasser, welches viele freie Kohlensäure enthält, braust, wenn es geschüttelt und auch nur sehr wenig erwärmt wird.

2) Zu einem anderen Theile des Wassers setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum und einige Tropfen freier Chlorwasserstoffsäure. Bei Gegenwart eines schwefelsauren Salzes im Mineralwasser entsteht dadurch eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

3) Zu einem Theile des Wassers wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, zu welcher man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat. Durch einen weifsen Niederschlag, oder durch eine weifse Trübung wird im Wasser die Gegenwart einer Chlorverbindung angezeigt.

Enthält das Mineralwasser eine auflösliche Schwefelverbindung (ein alkalisches Schwefelmetall), so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine braune, oder selbst auch schwarze Fällung oder Färbung. Um bei Gegenwart der Schwefelverbindung die einer Chlorverbindung nicht zu übersehen, setzt man zu einem Theile des Wassers eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch der Schwefel der Verbindung als Schwefelkupfer gefällt wird, welches sich nach einiger Zeit gut absetzt, wenn auch die Menge desselben gering ist und filtrirt werden kann. Es ist zweckmäfsig, in einer verstopften Flasche das Schwefelkupfer sich absetzen zu lassen. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man etwas Salpetersäure und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, um sich durch eine Fällung von Chlor-

er von der Gegenwart einer Chlorverbindung zu überzen.

4) Untersucht man ein Brunnenwasser in einer gro. Stadt, so mufs man einen Theil des Wassers abpfen, um die abgedampfte Masse auf die Gegenwart petersaurer Salze zu prüfen, am besten, indem man abgedampfte Masse mit sehr wenigem Wasser behan-, eine Eisenoxydulsalzauflösung und sehr viel concente Schwefelsäure hinzufügt (S. 235.).

Erzeugt sich während des Abdampfens des Mineralssers eine Fällung, so kann diese vom Wasser getrennt rden, ehe es vollständig abgedampft worden ist. In ser Fällung sind keine salpetersaure Salze enthalten.

5) Wenn das Mineralwasser auf Jod- und Bromrbindungen untersucht werden soll, so mufs man, da diesen fast immer nur sehr kleine Mengen darin vorıden sind, eine bedeutende Quantität des Wassers sich schaffen. Man verdampft diese Quantität beinahe bis r Trocknifs, so dafs nur eine sehr geringe Mutterlauge ibt, behandelt das Ganze mit Weingeist, und giefst spirituöse Auflösung vom Unaufgelösten ab, das noch ımal auf dieselbe Weise mit Weingeist behandelt wern kann. Von den weingeistigen Auflösungen dampft ın bei sehr gelinder Hitze den Weingeist ab, und setzt ihrend des Abdampfens etwas Wasser hinzu, so dafs e aufgelösten Salze in diesem nach Verdampfung des Veingeistes aufgelöst bleiben. Von dieser Auflösung unrsucht man einen Theil auf Brom, den andern auf Jod. rsteres geschieht auf die Weise, wie es S. 413., letztes auf die, wie es S. 419. angegeben ist.

Sehr selten enthalten Mineralwasser so viel von rom- und Jodverbindungen, dafs sie unmittelbar darauf ıtersucht werden können. Nur in den Mutterlaugen von er Kochsalzbereitung, so wie in einigen salinischen Wasern von grofsem specifischen Gewichte, kann das Brom

unmittelbar auf die, S. 413., angeführte Weise gefunden werden.

Auffindung der Basen.

1) Man setzt zum Mineralwasser eine Auflösung von oxalsaurem Kali oder Ammoniak, wodurch, bei Anwesenheit von Kalkerde, ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde gebildet wird. Sind nur kleine Mengen von Kalkerde im Mineralwasser, so bildet sich der Niederschlag erst nach längerer Zeit.

Die von der gefällten oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit mufs durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, zu welcher man Ammoniak gesetzt hat, auf die Anwesenheit von Talkerde geprüft werden. Der sich langsam bildende Niederschlag zeigt um so gewisser die Base an, wenn etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak zu dem Mineralwasser hinzugefügt worden, ehe dasselbe mit oxalsaurem Alkali geprüft wurde.

Bei Gegenwart von Lithion könnte durch Hinzufügung einer Auflösung von phosphorsaurem Natron ein Niederschlag entstehen, wenn auch keine Talkerde zugegen wäre. Man unterscheidet jedoch diesen Niederschlag von der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde auf die Weise, wie es S. 18. gezeigt wurde. Auch ist das Lithion bis jetzt in so kleiner Menge in den Mineralwassern gefunden worden, dafs der durch phosphorsaures Natron entstandene Niederschlag in den meisten Fällen von Talkerde herrührt. Die Gegenwart des Lithions wird indessen noch später durch einen eigenen Versuch gefunden.

2) Es ist wichtig, im Mineralwasser auch die kleinste Spur von Eisen zu bestimmen, da von ihr die medicinische Wirkung desselben oft abgeleitet wird. Einen gröfseren Eisengehalt findet man schon, wenn man zu dem Wasser Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gefällt wird. Es ist am be-

Digitized by Google

en, das Mineralwasser mit jenem Reagens in einer che von weifsem Glase zu versetzen, welche verkorkt len kann, und in welcher sich das Schwefeleisen gut tzen kann. Man giefst die Flüssigkeit ab, und filtrirt Schwefeleisen, um es vor dem Löthrohre untersu- 1 zu können, weil es in manchen Fällen möglich e, dafs es noch andere Stoffe enthalten könnte, selbst, wohl sehr selten, noch andere Schwefelmetalle, wie iwefelmangan, oder auch Schwefelzink und hwefelkupfer.

Wenn die Menge des im Mineralwasser enthaltenen ens nur sehr gering ist, so erhält man durch Schwe- vasserstoff-Ammoniak keinen schwarzen Niederschlag; entsteht dann im Anfange höchstens nur eine grüne rbung der Flüssigkeit, aus welcher sich indessen nach gerer Zeit, besonders wenn die verkorkte Flasche ei- e Zeit an einem sehr mäfsig erwärmten Orte gestan- n hat, Spuren eines schwarzen Niederschlages absetzen, r filtrirt und durch's Löthrohr auf Eisen untersucht rden kann.

Eine höchst geringe Spur von Eisenoxydul, die sich rch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht mehr deutlich llen läfst, kann man noch durch einige Tropfen Gall- felaufgufs im Wasser erkennen, doch mufs dies, wenn kohlensaures Eisenoxydul enthält, frisch geschöpft sein. urch den Galläpfelaufgufs entsteht dann zwar nicht so- eich, aber doch nach einiger Zeit, eine violette Färbung. ermehrt sich diese nicht in einigen Stunden, so ist der isengehalt des Wassers äufserst gering. Eine bald sich igende dunkelviolette oder schwarze Färbung beweist ie Gegenwart einer gröfseren Menge Eisenoxyduls.

Wenn eisenhaltige Mineralwasser nicht zweifach koh- nsaure Kalkerde enthalten, so kann man in ihnen, nach hilipps, nicht durch Galläpfelaufgufs den Eisengehalt ntdecken, wenn derselbe sehr gering ist. Wohl aber

kann dies geschehen, wenn man zu einem solchen Wasser etwas von einer Auflösung des kohlensauren Kalkes in kohlensaurem Wasser setzt.

Mineralwasser, welche viel kohlensaures Alkali enthalten, können durch Galläpfelaufguſs grünlich gefärbt werden, ohne selbst einen Eisengehalt zu besitzen.

Das Eisen ist in den meisten Fällen als kohlensaures Eisenoxydul in den Mineralwassern enthalten. Kleine Spuren desselben können daher auch im Mineralwasser durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanid sehr gut entdeckt werden (S. 85.), durch welches ein blauer Niederschlag in demselben entsteht, wenn das Wasser, im Fall es alkalisch ist, durch eine Säure gesättigt worden ist.

Wenn man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, mit Galläpfelaufguſs, oder durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanid das Mineralwasser durch Abdampfen concentrirt, so wird dadurch das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, und wenn es nur an Kohlensäure gebunden war, als Eisenoxydhydrat abgeschieden. Die Gegenwart des Eisens findet man dann in den durch Abdampfen unlöslich gewordenen Stoffen. Enthält das Mineralwasser schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür, so wird beim Abdampfen desselben nur wenig Eisenoxydhydrat ausgeschieden.

3) Man setzt zu einem Theile des Wassers Ammoniak. Es wird besonders dadurch kohlensaure Kalkerde gefällt, wenn dieselbe als zweifach kohlensaure Kalkerde im Mineralwasser enthalten war. Es sind besonders manche Brunnenwasser, die sehr viel davon enthalten. Gemeinschaftlich mit derselben können noch andere Bestandtheile gefällt werden, welche in sehr geringer Menge in demselben enthalten sein können, namentlich Thonerde, Strontianerde und Kalkerde an Phosphorsäure gebunden, auch Fluorcalcium u. s. w. Auch wird dadurch der Eisengehalt als Eisenoxyd, und selbst auch organische Stoffe gefällt, wenn das Mineralwasser,

Ammoniak versetzt, einige Zeit steht, wodurch der weiſse Niederschlag gelblich wird.

Die Talkerde wird durch Ammoniak nicht gefällt, ın man vor dem Zusatze desselben zum Mineralwas- etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat.

Die meisten von diesen Stoffen werden auch ohne ımoniak gefällt, wenn das Mineralwasser längere Zeit :ocht, oder durch Abdampfen beim Zutritt der Luft ıcentrirt wird. Auch findet man oft, da wo die Mi-ralquellen mit der atmosphärischen Luft in Berührung mmen, Absätze, welche von gleicher Beschaffenheit d, wie die Niederschläge, die sich durch Kochen des neralwassers bilden. Wenn man sich viel von diesen ɔsätzen verschaffen kann, so kann man in ihnen die im ineralwasser sich befindlichen seltenen, oder in sehr einen Mengen sich findenden Bestandtheile bestimmen.

Man untersucht diese Niederschläge, wenn man bei ner qualitativen Untersuchung auſser der Kalkerde auch e in geringer Menge darin vorkommenden Bestandtheile estimmen will, fast ganz auf dieselbe Weise, wie es im veiten Theile dieses Werkes, S. 617., bei der quanti-ıtiven Bestimmung des Mineralwassers, und namentlich er in demselben durch Abdampfen in Wasser unlöslich ewordenen Bestandtheile, umständlich beschrieben ist. ;s ist indessen wohl selten erforderlich, daſs man bei er qualitativen Analyse diese in sehr geringer Menge orkommende Substanzen zu bestimmen braucht, da man ie bei der quantitativen Analyse hinreichend berück-ichtigt.

4) Einen besonderen Theil des Mineralwassers be-ıutzt man zur Prüfung auf feuerbeständige Alka-lien. Bei Abwesenheit der Talkerde hat dieselbe nicht viel Schwierigkeiten. Ist in dem Wasser eine groſse Menge von Eisenoxydul, so setzt man zu demselben, wenn man nicht durch Abdampfen concentrirtes Wasser anwendet, eine Auflösung von Chlor in Wasser, und er-

47*

wärmt das Ganze, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, was nicht nöthig ist, wenn man durch Abdampfen concentrirtes Wasser anwendet. Man fällt darauf durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die Kalkerde, das Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde und andere Bestandtheile, wenn diese vorhanden sein sollten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird darauf bis zur Trockniſs verdampft, und das Abgedampfte geglüht. Man erhält dann als Rückstand die Alkalien an Säuren gebunden. Das gewöhnlich in den Mineralwassern vorkommende Alkali ist Natron, doch sind Kali und Lithion ebenfalls darin gefunden worden. Man erkennt die Gegenwart des Kali's und des Natrons, sie mögen nun allein, oder beide zugleich im geglühten Rückstande enthalten sein, auf die Weise, wie es S. 654. angeführt worden ist. Bei Gegenwart von Talkerde wird die Untersuchung schwieriger; man verfährt dann so, wie es S. 655. gezeigt worden ist. Ist auch Lithion zugegen, so verfährt man, es mag nun zugleich Talkerde zugegen sein oder nicht, auf die Weise, wie es S. 688. bis S. 690. angegeben ist.

5) Man kann zur Auffindung des Ammoniaks, das sich bisweilen in den Mineralwassern findet, eine neue Menge des Mineralwassers anwenden. Man dampft diese sorgfältig bei sehr gelinder Hitze beinahe bis zur Trockniſs ab, und vermischt die abgedampfte Masse mit Kali, um durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, oder durch den Geruch die Gegenwart des Ammoniaks zu finden.

Ist indessen die Menge des Ammoniaks im Mineralwasser sehr gering, und hält man es für nöthig, bei der qualitativen Untersuchung sich von der Gegenwart desselben zu überzeugen, so verfährt man sicherer auf folgende Weise: Man setzt zu einer ziemlich beträchtlichen Menge des Mineralwassers, die man vorher durch Abdampfen concentrirt haben kann, einen Ueberschuſs von

ensaurem Kali oder Natron, giefst, sobald das schwa-
Brausen, das von entweichendem Kohlensäuregas her-
t, wenn das Wasser Salze von Eisenoxydul, Thon-
, Talkerde u. s. w. enthielt, nachgelassen hat, das
ze in eine Retorte, und destillirt davon in eine Vor-
die etwas Chlorwasserstoffsäure enthält. Wenn die
te der Flüssigkeit oder etwas mehr übergegangen ist,
a die Vorlage gewechselt werden. Die überdestillirte
ssigkeit dampft man bei ganz gelinder Wärme ab, und
ält so, nachdem die überschüssige Chlorwasserstoff-
re entwichen ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak, das sich
ie Rückstand sublimiren läfst und auf die gewöhnliche
eise geprüft werden kann.

Fast alle Mineralwasser enthalten Kieselsäure, elche man bei der qualitativen Untersuchung abzuschei-
n wohl fast nie nöthig hat. Sie ist meistentheils in
n Mineralwassern als Infusionsthiere mit Kieselpanzern
thalten.

Schweflichte Säure, Borsäure und andere Säuren ma-
ien manchmal einen wesentlichen Bestandtheil von eini-
en Wassern aus, welche indessen nur in gewissen Ge-
enden vorkommen.

Die Mineralwasser enthalten, aufser Kohlensäure, chwefelwasserstoff und schweflichter Säure, oft noch ndere gasförmige Stoffe aufgelöst; diese sind vorzüglich Sauerstoffgas und Stickstoffgas, doch enthalten lie Mineralwasser in den meisten Fällen eine geringere Menge davon, als die gewöhnlichen Brunnenwasser. Sowohl das Sauerstoffgas als das Stickstoffgas kann durch anhaltendes Kochen aus den Mineralwassern entfernt, aufgefangen und untersucht werden.

Aufser den genannten Bestandtheilen enthalten die Mineralwasser sehr häufig noch organische Stoffe aufgelöst, welche die Ursache davon sind, dafs das Wasser sich beim Abdampfen zuletzt gelblich färbt, und die

zurückbleibenden trocknen Salze beim Erhitzen schwärzlich werden.

XII. *Anleitung zur Untersuchung von Gasarten.*

Die qualitative Untersuchung eines Gasgemenges bewirkt man auf die Weise, dafs man die einzelnen Gasarten oder mehrere derselben zugleich aus dem Gemenge abscheidet, wozu verschiedene Reagentien dienen, die sich nur mit gewissen Gasarten zu festen oder flüssigen Körpern verbinden, während sie auf die anderen Gase nicht wirken. Da nun eine ganz gleiche Methode oft auch bei der quantitativen Analyse der Gasgemenge angewandt wird, von welcher im zweiten Theile dieses Werkes umständlich geredet worden ist, so wird das Verfahren, welches man bei qualitativen Untersuchungen der Gase anwendet, weniger ausführlich beschrieben werden, als das bei den qualitativen Analysen anderer Substanzen.

Die Versuche, die man bei der qualitativen Untersuchung eines Gasgemenges anzustellen hat, geschehen in den meisten Fällen in Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind, und dieselbe Weite, aber ungefähr die doppelte Länge der Probiergläser haben, deren man sich bei qualitativen Analysen auf nassem Wege bedient, und die in einem verkleinerten Maafsstabe S. 573. abgebildet sind. Die Weite der Glasröhren darf nicht zu grofs sein, damit man das offene Ende derselben mit dem Daumen der Hand verschliefsen kann, um das Gas mit flüssigen Auflösungsmitteln zu schütteln.

Das zu untersuchende Gasgemenge wird in einem gröfseren Cylinder über Quecksilber aufbewahrt, und aus diesem bringt man für die verschiedenen Versuche kleinere Mengen des Gases in die Probiergläser. Damit hierbei keine atmosphärische Luft zu dem Gemenge treten kann, füllt man die Probiergläser mit Quecksilber, und

t sie mit dem offenen Ende in eine Wanne mit Queck-
:r neben den grofsen Cylinder. Die mit Quecksilber
:füllte Wanne mufs so grofs sein, dafs der grofse
inder darin der Länge nach hineingelegt werden kann,
doch vom Quecksilber bedeckt bleibt. Der grofse
inder wird dann der horizontalen Lage so sehr ge-
ert, dafs das Gas aus demselben tritt. Man mufs nun
mit Quecksilber gefüllte Probierglas so stellen, dafs
Gasblasen in diesem in die Höhe steigen.

Bei Mangel einer hinreichenden Menge von Queck-
)er ist man oft gezwungen, statt des Quecksilbers,
asser anzuwenden, um die Gase darüber aufzufangen.
i den meisten qualitativen Untersuchungen erhält man
ch durch dies Verfahren ein hinreichend genaues Re-
ltat, was bei quantitativen Untersuchungen nicht der
all ist. Wenn indessen in dem zu untersuchenden Gas-
menge solche Gase enthalten sind, welche aufserordent-
ch leicht im Wasser auflöslich sind, so müssen auch
ei qualitativen Untersuchungen die Gase über Queck-
lber aufgefangen werden.

Einige Gase indessen werden vom Quecksilber ab-
orbirt oder zersetzt, und zwar leichter als vom Was-
er, wie z. B. Chlorgas, und diese müssen immer über
Wasser behandelt werden.

Die Gase, welche bei qualitativen Untersuchungen vor-
kommen können, sind folgende: Sauerstoffgas, Was-
serstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Maximum
und im Minimum von Kohle, Phosphorwasser-
stoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Antimonwas-
serstoffgas, Kohlenoxydgas, Stickstoffoxyd-
gas, Stickstoffoxydulgas, Stickstoffgas, —
Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoffgas,
Jodwasserstoffgas, Kieselfluorwasserstoffgas,
Borfluorwasserstoffgas, Cyanwasserstoffgas,
Ammoniakgas, Kohlensäuregas, Schweflicht-
säuregas, Chlorgas, Cyangas, Schwefelwas-

serstoffgas, **Selenwasserstoffgas** und **Tellurwasserstoffgas**.

Es ist ziemlich leicht, die Natur eines Gases zu erkennen, wenn es nicht mit anderen gemengt ist. Man untersucht zuerst das Gasgemenge auf die Weise, dafs man dasselbe mit einer concentrirten Auflösung von Kali schüttelt, wodurch einige Gase leicht absorbirt werden, andere indessen in keinem sehr bemerkbaren Grade aufgelöst werden.

Zu den letztern gehören folgende Gase: **Sauerstoffgas**, **Wasserstoffgas**, beide Arten von **Kohlenwasserstoffgas**, **Phosphorwasserstoffgas**, **Arsenikwasserstoffgas**, **Antimonwasserstoffgas**, **Kohlenoxydgas**, **Stickstoffoxyd**, **Stickstoffoxydul** und **Stickstoffgas**. Diese Gase erkennt man nun einzeln durch einige der wichtigsten Eigenschaften derselben, wodurch sich eine dieser Gasarten von der anderen unterscheidet.

Das Gas besteht aus **Sauerstoffgas**, wenn es sich nicht bei der Berührung mit einem brennenden Körper entzündet, aber die Verbrennung des brennenden Körpers mit grofser Lebhaftigkeit unterhält; ferner wenn sich ein glimmender Holzspahn augenblicklich, sobald er in das Gas gehalten wird, entzündet, und wenn sich bei der Mengung des Gases mit farblosem Stickstoffoxydgas gelbrothe Dämpfe bilden.

Besteht das Gas aus **Wasserstoffgas**, so brennt es mit schwacher bläulicher Flamme, wenn es angezündet wird, hat gar keinen, oder nur einen schwachen Geruch, welcher aber immer von fremden Beimengungen herrührt, wird vom Kalkwasser, wenn es vorher mit einem gleichen Volum Chlorgas über Wasser gemengt worden ist, nach und nach beim Tageslichte zu Chlorwasserstoffgas absorbirt, ohne dafs eine milchichte Trübung des Kalkwassers entsteht; durch Schütteln mit einer Auflösung von

:tersaurem Silberoxyd wird es nicht absorbirt, und irkt in dieser keine schwarze Fällung.

Besteht das Gas aus Kohlenwasserstoffgas im ximum von Kohle, so brennt es, wenn es angelet wird, mit stark leuchtender Flamme, und wenn nit Chlorgas über Wasser gemengt wird, so wird es orbirt, während zugleich kleine Oeltropfen sich zei. das Wasser einen ätherartigen Geruch annimmt, aber Ueberschufs hinzugesetztes Kalkwasser nicht getrübt d; ferner wird es von einer Auflösung von salpeterrem Silberoxyd nicht absorbirt.

Besteht das Gas aus Kohlenwasserstoff im Minum von Kohle, so brennt es, wenn es angezündet ·d, mit einer schwachen blauen Flamme, und wenn es er Wasser mit Chlorgas gemengt wird, so wird es zwar ht im Dunkeln, wohl aber im Lichte zersetzt, und dann m überschüssig zugesetzten Kalkwasser, unter Trübung sselben, welche von kohlensaurer Kalkerde herrührt, sorbirt; auch wird es weder von einer Auflösung von .petersaurem Silberoxyd, noch beim Erhitzen mit Kaım über Quecksilber absorbirt.

Das Phosphorwasserstoffgas entzündet sich, enn es durch Kochen von Phosphor mit Wasser und ner starken alkalischen Base bereitet worden ist, schon m selbst bei Berührung mit atmosphärischer Luft; wird ; durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten iure bereitet, so entzündet es sich zwar bei Berührung it der Luft nicht, brennt aber, wenn es angezündet ird, wie das sich von selbst entzündende Gas, mit einer tark leuchtenden Flamme, die einen weifsen Rauch austöfst, der das befeuchtete Lackmuspapier röthet, wodurch s sich von vielen anderen Gasarten unterscheidet. Auserdem hat es einen charakteristischen, höchst unangeiehmen Geruch. Durch eine Glasröhre geleitet, die eien nicht zu grofsen Durchmesser hat, und die an einer

Stelle zum Glühen erhitzt worden ist, zersetzt es sich und setzt Phosphor nicht weit von der erhitzten Stelle ab. Es wird durch Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, unter Fällung eines schwarzen Niederschlages von Silber, sehr leicht und schnell vollständig, wenn es rein ist, absorbirt. Von einer Auflösung von Quecksilberchlorid wird es ebenfalls vollständig, unter Bildung eines gelben Niederschlages (der aus Quecksilberchlorid, Phosphorquecksilber und Wasser besteht), aufgenommen.

Da das sich bei Berührung mit der Luft von selbst entzündende Phosphorwasserstoffgas immer freies Wasserstoffgas, bald in gröfserer, bald in geringerer Menge enthält, so geschieht die Absorption desselben durch salpetersaure Silberoxydauflösung und Quecksilberchloridauflösung nicht vollständig.

Das Arsenikwasserstoffgas brennt, wenn es angezündet wird, mit weifser Flamme, und bildet, wenn man es in einem umgekehrten Probierglase anzündet, einen braunschwarzen Absatz, von dem sich die kleinste Menge beim Erhitzen als Arsenik zu erkennen giebt. Es unterscheidet sich von anderen Gasarten dadurch, dafs es durch Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd unter Fällung eines schwarzen Niederschlages von Silber, und von einer Quecksilberchloridauflösung unter Bildung eines braungelben Niederschlages (aus Quecksilberchlorid, Arsenikquecksilber und Wasser bestehend) absorbirt wird. Da es indessen immer Wasserstoffgas enthält, so ist die Absorption durch diese Flüssigkeiten nicht vollständig. Wird ein Gas, das auch nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas enthält, durch eine Glasröhre geleitet, die einen nicht zu grofsen Durchmesser hat, und welche an einer Stelle zum Glühen gebracht wird, so zersetzt sich dieses, und setzt nicht weit von der geglühten Stelle einen Spiegel von metallischem Arsenik ab, das als solches in

kleinsten Mengen durch den Geruch erkannt werkann, wenn man es erhitzt.

Das Antimonwasserstoffgas brennt, wenn es ezündet wird, mit weifser Flamme, ähnlich dem Arsewasserstoffgase, und setzt auch, wie dieses, wenn es ch eine Glasröhre geleitet wird, welche an einer Stelle ı Glühen gebracht worden ist, einen schwarzen Spievon metallischem Antimon ab. Mit salpetersaurer beroxydauflösung entsteht ein schwarzer Niederschlag, l mit Quecksilberchloridauflösung ein weifser, lange pendirt bleibender. Am besten unterscheidet man das timonwasserstoffgas vom Arsenikwasserstoffgase durch ıtersuchung des metallischen Spiegels, der durch Zerzung beider Gase in einer glühenden Röhre entsteht. ıst man den des Arsenikwasserstoffgases in Salpeterure, so enthält diese arsenichte Säure; löst man hingen den des Antimonwasserstoffgases in Königswasser, ist in diesem Antimonoxyd aufgelöst.

Das Kohlenoxydgas brennt, wenn es angezünet wird, mit blauer Flamme, hat keinen bemerkbaren eruch, und verhält sich gegen eine salpetersaure Silberxydauflösung und gegen Chlorgas über Wasser ähnlich em Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle; von iesem unterscheidet es sich nur dadurch, dafs es vom alium beim Erhitzen über Quecksilber absorbirt wird.

Das Stickstoffoxydgas ist farblos, doch bilet es bei Berührung mit atmosphärischer Luft oder mit auerstoffgas gelbrothe Dämpfe, wodurch es sich von anleren Gasarten unterscheidet; auch wird es von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder von eiiem anderen Eisenoxydulsalz absorbirt, und diese Auflöung dadurch schwarz gefärbt. Die letztere Eigenschaft nat dieses Gas mit keinem anderen Gase gemein.

Das Stickstoffoxydulgas ist nicht brennbar, doch entzündet es, wie Sauerstoffgas, einen glimmenden Holz-

spahn. Vom Sauerstoffgas unterscheidet es sich dadurch, dafs es bei der Mengung mit Stickstoffoxydgas keine gelbrothe Dämpfe entwickelt. Von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird es nicht absorbirt.

Das **Stickstoffgas** ist nicht brennbar, und kann auch die Verbrennung brennbarer Körper nicht unterhalten; es ist ohne Geruch, und wird weder durch Chlorgas, noch durch salpetersaure Silberoxydauflösung, noch durch andere Reagentien verändert, durch welche negative Kennzeichen es sich hauptsächlich von anderen Gasarten unterscheidet.

Die Gase, welche durch eine Auflösung von Kali leicht absorbirt werden, sind folgende: **Chlorwasserstoffgas**, **Bromwasserstoffgas**, **Jodwasserstoffgas**, **Kieselfluorwasserstoffgas**, **Borfluorwasserstoffgas**, **Cyanwasserstoffgas**, **Ammoniak**, — ferner **Kohlensäuregas**, **Schweflichtsäuregas**, **Chlorgas**, **Cyangas**, **Schwefelwasserstoffgas**, **Selenwasserstoffgas** und **Tellurwasserstoffgas**. Diese Gasarten sind leichter von einander zu unterscheiden, als die, von denen im Vorhergehenden gesprochen wurde. Die ersten sieben von ihnen lösen sich schon in wenigem Wasser in sehr grofser Menge auf, und sind hierin eben so auflöslich, wie in einer Auflösung von Kali. Da die letzten sieben Gasarten zwar nicht unlöslich, doch auch lange nicht so auflöslich in Wasser sind wie jene, so können schon hierdurch die ersten sieben Gasarten von den zuletzt genannten unterschieden werden. Die zuerst genannten sieben Gasarten können, wenn sie nicht mit anderen gemengt sind, sehr leicht nach der Absorption in wenigem Wasser an den Eigenschaften dieser Auflösung erkannt werden. Da jedoch von diesen Auflösungen in der ersten Abtheilung dieses Bandes schon ausführlich geredet worden ist, so kann die Unterscheidung dieser Gasarten hier füglich ganz übergangen werden.

Digitized by Google

Die zuletzt genannten sieben Gasarten, welche im asser weniger leicht auflöslich sind, lassen sich sehr cht erkennen und von einander unterscheiden, wenn nicht mit anderen Gasen gemengt sind. Von diesen ıd das Kohlensäuregas, das Schweflichtsäuregas und das ılorgas bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft cht brennbar, dahingegen brennen das Cyangas, das hwefelwasserstoffgas, das Selenwasserstoffgas und das ellurwasserstoffgas, wenn sie beim Zutritt der atmosıärischen Luft angezündet werden. Von diesen vier tzteren Gasarten können die kleinsten Mengen durch en Geruch erkannt werden, vorzüglich vom Cyangas nd vom Schwefelwasserstoffgas, da der Geruch derselen sehr auffallend, aber bei beiden höchst verschieden t. Um übrigens diese vier Gasarten sicher von einaner zu unterscheiden, reichen die Eigenschaften schon in, die von denselben S. 476., 436., 468. und 470. anefübrt worden sind. — Von den drei nicht brennbaren iasarten unterscheiden sich das Chlorgas und das Schweflichtsäuregas durch ihren strengen und eigenthümlichen eruch vom Kohlensäuregase, welches geruchlos ist, und beim Schütteln mit Kalkwasser von diesem unter Fällung eines weifsen Niederschlages absorbirt wird; der entstehende Niederschlag wird von fast jeder auflöslichen Säure unter Brausen wieder aufgelöst.

So wie die einzelnen Gasarten leicht erkannt werden können, wenn sie frei von anderen Gasarten sind, so ist es auch in den meisten Fällen nicht sehr schwer, sie zu erkennen, wenn sie mit anderen Gasarten gemengt sind. Nur in einigen, weiter unten angeführten, Fällen ist dies sehr schwierig, und dann kann es eigentlich nur durch eine quantitative Analyse geschehen.

Sehr viele von den S. 743. angeführten Gasarten zersetzen sich gegenseitig, und können also in einem Gasgemenge nicht zusammen enthalten sein. So zersetzt

Chlorgas alle Gasarten, welche Wasserstoff enthalten, wenn es in hinreichender Menge vorhanden ist, zum Theil, besonders beim Zutritt des Sonnenlichts mit vieler Energie; es zersetzt ferner einige Gasarten, die Sauerstoff enthalten, wie Schweflichtsäuregas, doch nicht im trocknen Zustande, sondern nur bei Gegenwart von Wasser. Eben so zersetzt sich Schweflichtsäuregas mit Schwefelwasserstoffgas (S. 437.) und andern demselben in der Zusammensetzung ähnlichen Gasen, doch ebenfalls nur bei Gegenwart von Wasser. — Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs Ammoniakgas nicht mit sauren Gasen zusammen vorkommen kann.

Ein zu untersuchendes Gasgemenge, das über Quecksilber oder, wenn es vorzüglich Chlorgas enthält, über Wasser aufgefangen worden ist, wird zuerst mit einer concentrirten Auflösung von Kali geschüttelt. Wird nichts davon absorbirt, so besteht es aus Gasarten, die S. 741. erwähnt worden sind; wird hingegen alles absorbirt, so besteht es aus denen, die S. 748. angeführt worden sind; wird nur ein Theil absorbirt, so besteht das Gemenge aus Gasen beiderlei Art.

Untersuchung des von einer Kaliauflösung nicht absorbirten Gases. — Man untersucht zuerst ob ein Theil des Gases, das nach Behandlung mit der Kaliauflösung zurückbleibt, bei Berührung mit atmosphärischer Luft brennt, wenn es angezündet wird, oder nicht. Im ersteren Falle bestand es aus brennbaren, in Kaliauflösung nicht auflöslichen Gasen, also aus Wasserstoffgas, Kohlen-, Phosphor- oder Arsenikwasserstoffgas, oder aus Kohlenoxydgas, oder es enthält eins oder einige dieser Gase wenigstens in überwiegender Menge.

Ist dies nicht der Fall, aber unterhält das Gas das Brennen eines brennenden Körpers, wenn derselbe in das Gemenge getaucht wird, so enthält es Sauerstoffgas oder Stickstoffoxydul.

Verpufft das Gas beim Entzünden mit einer schwä-

ren oder stärkeren Detonation, so enthält das Gas ne- Sauerstoffgas auch eine oder einige der wasserstoff- tigen Gasarten; ist dies Kohlenwasserstoffgas im Maxi- m von Kohle, so ist die Verpuffung besonders heftig d gefährlich.

Ist das Gasgemenge bei Berührung mit atmosphäri- ier Luft nicht entzündbar, und unterhält es auch nicht s Brennen eines brennenden Körpers, so besteht es ent- eder ganz oder vorzüglich aus Stickstoffgas, oder auch s Stickstoffoxydgas.

Ein Theil des von der Kaliauflösung nicht absorbir- n Gasgemenges wird mit einer Auflösung von salpeter- urem Silberoxyd geschüttelt. Wird es davon ganz oder m Theil absorbirt, während sich in der Silberoxydauf- sung ein schwarzer Niederschlag bildet, so bestand das sorbirte Gas entweder aus Phosphorwasserstoffgas, oder is Arsenikwasserstoffgas, oder auch aus Antimonwas- rstoffgas; es ist leicht, nach dem, was oben, S. 745., arüber gesagt worden, zu erkennen, welche von diesen Gasen im Gemenge enthalten sind. Der von der Silber- xydauflösung nicht absorbirte Theil besteht in diesen 'ällen gewöhnlich nur aus Wasserstoffgas, mit denen iese drei Gasarten fast immer gemengt vorkommen.

Ist das Gemenge bei Berührung mit der atmosphäri- chen Luft entzündbar, und geschieht durch salpetersaure Silberoxydauflösung keine Absorption, so setzt man zu demselben Chlorgas, während das Gas über Wasser steht. Bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle erkennt man dies dann leicht an den sich zei- genden Oeltröpfchen und dem ätherartigen Geruch, den das Sperrwasser des Gases annimmt. Wird das Gas, nach- dem es, mit Chlorgas gemengt, dem Lichte ausgesetzt ge- wesen ist, von einem Ueberschusse von Kalkwasser unter milchichter Trübung absorbirt, so kann das Gasgemenge entweder Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle oder Kohlenoxydgas enthalten. Es ist bei qualitativen

Untersuchungen schwer zu bestimmen, welche von diesen beiden Gasarten, oder ob beide zugegen sind. Man kann dies nur sehen, wenn man die trocknen Gase über Quecksilber erhitzt, nachdem man ein Stück Kalium hineingebracht hat; das Kohlenoxydgas wird dadurch absorbirt, das Kohlenwasserstoffgas hingegen nicht dadurch verändert (S. 747.). Wenn nun noch freies Wasserstoffgas vorhanden ist, so kann die Gegenwart desselben bei qualitativen Untersuchungen nicht gefunden werden.

Wird das an der Luft entzündbare Gas zwar nach dem Zusatze von Chlorgas über Wasser nach längerer oder kürzerer Zeit absorbirt, aber durch überschüssig hinzugesetztes Kalkwasser nicht ein weifser Niederschlag gebildet, so ist das Gas nur Wasserstoffgas.

Ist das Gemenge bei Berührung mit der Luft nicht entzündbar, aber verpufft es beim Anzünden, so leitet man Stickstoffoxydgas in dasselbe. Entstehen dadurch rothe Dämpfe, und geschieht über Wasser eine Absorption, so ist dies ein Zeichen von der Gegenwart des Sauerstoffgases; auch umgekehrt erkennt man die Gegenwart des Stickstoffoxydgases leicht, wenn in das Gemenge Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft geleitet wird. Das Stickstoffoxydgas kann indessen auch noch an der Absorption durch eine Eisenoxydulauflösung und Schwärzung derselben erkannt werden.

Bleibt ein Rückstand, nachdem das Gasgemenge nach einander mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, mit Chlorgas, dann mit Sauerstoffgas oder Stickstoffoxydgas behandelt worden ist, so kann dies nur noch aus Stickstoffoxydulgas oder Stickstoffgas bestehen. Im ersteren Falle wird in dem Gase die Verbrennung der brennenden Körper unterhalten, im letzteren aber nicht. Sind indessen beide zugleich vorhanden, so können sie von einander getrennt und erkannt werden, wenn man zu dem Gemenge dem Volum nach ungefähr den vierten Theil Alkohol setzt, und es damit anhaltend schüttelt; hier-

hierdurch wird nur das Stickstoffoxydulgas absorbirt und das Stickstoffgas bleibt zurück.

Untersuchung des von der Kaliauflösung absorbirten Gases. — Die qualitative Untersuchung der Auflösung dieser Gase, welche S. 478. aufgezählt worden sind, könnte eigentlich auf die Weise geschehen, wie es im achten und eilften Abschnitte dieser Abtheilung gezeigt worden ist, denn mit Ausnahme des Ammoniakgases bilden die Auflösungen dieser Gase im Wasser mit dem Kali Verbindungen, deren saure Bestandtheile nach den Methoden, die in den erwähnten Abschnitten beschrieben worden sind, aufgefunden werden können. In einigen Fällen ist es indessen leichter, manche Gase in dem Gasgemenge selbst zu erkennen, indem man dasselbe mit verschiedenen Reagentien behandelt.

Die meisten der Gasarten, welche durch eine Kaliauflösung absorbirt werden, sind saurer Natur. Die stark sauren Gase werden im trocknen Zustande über Quecksilber vom Borax aufgenommen, obgleich gewöhnlich sehr langsam, wie z. B. Chlorwasserstoffgas, Schweflichtsäuregas u. s. w.; die schwächer sauren, wie z. B. Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoffgas, werden nicht davon absorbirt. Beide Arten von Gase können zweckmäfsig in manchen Fällen hierdurch getrennt werden.

Wenn man das Gasgemenge, ehe es mit Kaliauflösung behandelt worden ist, nur mit sehr wenigem Wasser behandelt, so lösen sich vorzugsweise einige Gase in grofser Menge auf, während andere, die S. 748. angeführt worden sind, nur in geringerer Menge davon aufgenommen werden.

Nachdem man daher das Gasgemenge mit sehr wenigem Wasser behandelt hat, schüttelt man einen Theil des nicht absorbirten Gases mit Kalkwasser, von welchem alle noch nicht absorbirten Gase aufgenommen werden. Erhält dabei das Kalkwasser eine milchichte Trübung, so

ist dies ein Beweis von der Gegenwart des Kohlensäuregases, welches überhaupt hierdurch leicht erkannt werden kann, wenn es auch mit anderen Gasen, auch mit solchen, die durch eine Kaliauflösung nicht absorbirt werden, gemengt ist.

Einen Theil des Gases schüttelt man mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Wird dies schwarz gefällt, und das Gas ganz oder zum Theil absorbirt, so zeigt dies die Gegenwart von Schwefelwasserstoffgas an, wovon übrigens schon die kleinste Menge durch den Geruch, und eine gröfsere Menge dadurch entdeckt werden kann, dafs es bei Berührung mit atmosphärischer Luft mit blauer Flamme brennt, wenn es angezündet wird, und dabei nach schweflichter Säure riecht. Selen- und Tellurwasserstoffgas verhalten sich demselben ähnlich, theilen aber letztere Eigenschaft nicht mit ihm.

Wenn das Gas die Farbe der blauen Lackmustinctur zerstört und dasselbe bleicht, so wie, wenn es zum Theil oder ganz vom Quecksilber absorbirt wird, so enthält es oder ist Chlorgas.

Hat das Gas den bekannten Geruch des brennenden Schwefels, wird es vom braunen oder rothen Bleioxyd, vom Mangansuperoxyd, so wie vom Borax absorbirt, so ist das Gas Schweflichtsäuregas.

Um zu sehen, ob das Gemenge Cyangas enthält, läfst man es von einer Kaliauflösung absorbiren, und setzt dann zu dieser Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, das zugleich eine geringe Menge von Eisenoxyd enthält, darauf giefst man noch etwas verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzu, so dafs die Flüssigkeit sauer wird. Entsteht dann ein blauer Niederschlag, so enthält das Gemenge Cyangas. Es ist gut, ehe man diese Versuche anstellt, in das Gas rothes Quecksilberoxyd zu führen, um, wenn Dämpfe von Cyanwasserstoff vorhanden wären, diese hierdurch absorbiren zu lassen, weil bei der nachherigen Behandlung diese ähn-

Digitized by Google

che Erscheinungen, wie Cyangas, geben könnten. Letzeres wird vom Quecksilberoxyd nicht absorbirt.

Die durch wenig Wasser in großer Menge auflöschen Gase, die S. 748. angeführt worden sind, lassen ich leicht erkennen, auch wenn sie mit vielen anderen emengt vorhommen.

Setzt das Gas bei der Absorption durch Wasser leicht u erkennende Kieselsäure in gelatinösen Flocken ab, so st in ihm Kieselfluorwasserstoffgas enthalten.

Wird die Auflösung des Gases in wenigem Wasser nit Alkohol gemengt, und brennt dieser, wenn er angeündet wird, mit grüner Flamme, so ist Borfluorwaserstoffgas darin vorkanden.

Wird die Auflösung des Gases in wenigem Waser, oder besser, die Auflösung des Gases in Kaliauflösung nit Salpetersäure und Stärkemehlauflösung vermischt, und liese dadurch blau gefärbt, so zeugt dies von der Geenwart des Jodwasserstoffgases, welches übrigens lurch Quecksilber zersetzt wird, und wegen seiner grofsen Löslichkeit im Wasser nicht über demselben aufgefangen werden kann.

Wird zu dem Gase oder zu der Auflösung desselben im Wasser Chlorgas oder eine Auflösung von Chlor im Wasser gesetzt, und sie dadurch braun gefärbt, wird ferner die Auflösung entfärbt, wenn sie mit Aether geschüttelt wird, während der Aether die Farbe derselben bekommt, so war im Gase Bromwasserstoffgas (S. 413.).

Wird die Auflösung des Gases in Wasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd weifs gefällt, ist die Fällung in verdünnter Salpetersäure unlöslich, hingegen auflöslich in Ammoniak, hat man sich ferner von der Abwesenheit des Cyan- oder Bromwasserstoffgases überzeugt, so enthält das Gas Chlorwasserstoffgas, dessen Gegenwart bei Anwesenheit von Bromwasserstoffgas

schwer zu entdecken ist; man müfste denn mit der Auflösung der Gase, nachdem man sie mit Kali gesättigt und abgedampft hat, so verfahren, wie es S. 415. gezeigt wurde.

Verhält sich die Auflösung des Gases in Kaliauflösung, wie die des Cyangases in derselben, wird jedoch das Gas zum Theil oder ganz von rothem Quecksilberoxyd absorbirt, so enthielt das Gas Cyanwasserstoffgas.

Werden endlich im Gase weifse Nebel gebildet, wenn in dasselbe concentrirte flüssige Chlorwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffgas gebracht wird, und findet dabei eine Condensation statt, so enthält das Gas Ammoniakgas, das übrigens mit den sauren Gasen zusammen nicht existiren, und schon in kleiner Menge durch den Geruch erkannt werden kann.

Digitized by Google

Zusätze.

Zu Seite 17.

In einer Auflösung eines Lithionsalzes kann durch Ueberchlorsäure ein Niederschlag entstehen, wenn sie sehr concentrirt ist; er verschwindet aber bei Verdünnung mit Wasser.

Zu Seite 47.

Wird Thonerde, oder ein Thonerdesalz, mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali oder Natron geglüht, so treibt die Thonerde Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali, und die geschmolzene Masse löst sich vollständig in Wasser auf.

Zu Seite 51.

Ein charakteristisches Kennzeichen für ein Beryllerdesalz ist, nach Berzelius, dafs wenn eine warme Auflösung davon mit einer ebenfalls warmen Auflösung von Fluorkalium vermischt wird, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, und man dieses Gemisch erkalten läfst, dabei ein schwerlösliches Doppelsalz in kleinen schuppigen Krystallen anschiefst.

Zu Seite 147.

Die Löslichkeit der Yttererde in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak ist sehr gering, wenn dieselbe Eisen- und Ceroxyd enthält.

Zu Seite 65.

Aus einer neutralen essigsauren Manganoxydulauflösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser im Anfange keine Fällung erzeugt; nach einiger Zeit scheidet sich etwas Schwefelmangan ab. Wird indessen zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird nichts von Schwefelmangan niedergeschlagen.

Zu Seite 73.

Nicht nur aus einer neutralen essigsauren Zinkoxydauflösung, sondern auch wenn dieselbe stark mit freier Essigsäure versetzt worden ist, wird das Zinkoxyd ganz vollständig als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffwasser niedergeschlagen. Ist hingegen auch nur eine kleine Menge von einer starken unorganischen Säure in der Auflösung, so ist die Abscheidung des Zinkoxyds als Schwefelzink nicht vollständig.

Zu Seite 73.

Wird Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali oder Natron geglüht, so wird durch Wasser aus der geschmolzenen Masse keine Spur von Zinkoxyd aufgelöst.

Zu Seite 75.

Die blauen Niederschläge, welche das Kobaltoxyd mit Alkalien hervorbringt, sind, nach Winkelblech, immer basische Salze. Die grüne Farbe entsteht durch Bildung von Superoxyd vermittelst Oxydation durch die Luft.

Zu Seite 77.

Aus einer Auflösung von neutralem essigsauren Kobaltoxyd wird dieses Oxyd durch Schwefelwasserstoffwasser vollständig als Schwefelkobalt gefällt. Wird hin-

Digitized by Google

gen zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so ird nichts gefällt, und die ganze Menge des Oxyds bleibt ich Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser aufgelöst.

Zu Seite 81.

Eine Auflösung von Nickeloxyd in Essigsäure verält sich gegen Schwefelwasserstoffwasser, wie eine essigaure Kobaltoxydauflösung gegen dasselbe (siehe den vorergehenden Zusatz).

Zu Seite 87.

Nach v. Bonsdorf läfst das schwefelsaure Eisenoxydul, wenn es rein von schwefelsaurem Eisenoxyd ist, las Lackmuspapier unverändert. Eine Röthung desselben rührt gewöhnlich von eingemengtem Oxydsalze her.

Zu Seite 91.

Die Auflösungen der Eisenoxydsalze haben eine gelbe Farbe, wenn sie sauer sind, welche roth wird, wenn man die Auflösung kocht. Sind die Auflösungen neutral, so ist die Farbe derselben roth. Setzt man zu einer solchen Auflösung eine sehr geringe Menge von Ammoniak oder eines anderen Alkali's, so entsteht zwar ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, doch verschwindet derselbe beim Umrühren. Es entsteht dadurch ein basisches Eisenoxydsalz, das auflöslich ist, und dessen Farbe noch röther ist, als die der neutralen Auflösung. Wird aber das Eisenoxydsalz durch mehr hinzugefügtes Alkali basischer, so scheidet es sich aus, und durch ein Uebermaafs von Alkali wird es in Eisenoxydhydrat verwandelt.

Wird die Auflösung eines neutralen oder basischen Eisenoxydsalzes gekocht, so wird der gröfste Theil des Eisenoxyds daraus durch's Kochen gefällt.

Zu Seite 91.

Aus einer neutralen Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarzes Schwefeleisen niedergeschlagen; enthält indessen die Auflösung freie Essigsäure, so entsteht nur ein milchicht weifser Niederschlag von Schwefel.

Zu Seite 104.

Das Chlorwismuth wird von Alkohol unzersetzt aufgelöst.

Zu Seite 151.

Wird Platin aus Auflösungen mit organischen Stoffen gemengt in einem sehr fein zertheilten Zustande niedergeschlagen, so bildet sich der Platinmohr oder das Platinschwarz, das durch sein Vermögen, Alkohol in Essigsäure schnell und leicht beim Zutritte der Luft zu verwandeln, bekannt ist.

Zu Seite 173.

Das Zinnoxydul zersetzt, nach Regnault, bei erhöhter Temperatur, leichter, als selbst das metallische Eisen, das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung, und verwandelt sich dabei in Zinnoxyd.

Zu Seite 202.

Um die kleinste Menge von freier Schwefelsäure zu entdecken, und um dieselbe in einer Flüssigkeit von Schwefelsäure zu unterscheiden, welche an Basen zu neutralen Salzen verbunden ist, bedient sich Runge (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI. S. 517.) einer Auflösung von Rohrzucker. Die Schwefelsäure zersetzt nämlich den Zucker bei 100° C. unter eigenthümlichen Farbenerscheinungen, je nach der damit in Berührung gebrachten Menge. Bestreicht man eine Porcellanplatte mit

Digitized by Google

iner Auflösung von 1 Th. Zucker in 30 Th. Wasser, nd erhitzt sie vermittelst Wasserdampfs, so bringt ein Tröpfchen einer Flüssigkeit, welche auf 300 Th. Wasser Th. Schwefelsäure enthält, einen dunkelschwarzen Fleck ervor. Bei einem gröfseren Wassergehalte ändert sich lie Farbe, und geht z. B. in ein dunkles Grün über, venn man von einer Flüssigkeit, welche in 8000 Th. Wasser nur 1 Th. Schwefelsäure enthält, einen Tropfen uf die heifse bezuckerte Fläche bringt.

Auflösungen neutraler schwefelsaurer Salze, auch solcher, welche das Lackmuspapier röthen, bringen diese Erscheinung nicht hervor, weshalb die Gegenwart freier Schwefelsäure auf diese Weise sehr gut bei der von gebundener Schwefelsäure entdeckt werden kann.

Phosphorsäure und andere freie Säuren zersetzen den Zucker auf diese Weise nicht, weshalb auch bei Anwesenheit derselben die Gegenwart der Schwefelsäure erkannt werden kann.

Zu Seite 228.

Die wasserfreie tellurichte Säure ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich; in Ammoniak löst sie sich träge, von einer Auflösung von Kalihydrat wird sie leicht, und von einer der kohlensauren feuerbeständigen Alkalien durch's Kochen aufgelöst.

Zu Seite 230.

Die Auflösungen der löslichen tellurichten Säure werden durch Galläpfelaufgufs mit weifser Farbe gefällt, wodurch sie sich von denen der tellursauren Salze unterscheiden, welche nicht dadurch niedergeschlagen werden.

Zu Seite 231.

Die tellurichte Säure kann in ihren Verbindungen auch noch dadurch leicht erkannt werden, dafs man die-

selben mit Alkali und Kohle glüht, was bei kleinen Quantitäten in Glasröhren, die an einer Seite zugeschmolzen worden sind, vorgenommen werden kann, und die Masse mit Wasser behandelt, wodurch man eine rothe Auflösung von Tellurkalium oder Tellurnatrium erhält.

Zu Seite 235.

Die concentrirte Salpetersäure färbt Federkiele gelb. Verdünnte thut dies, nach Runge, auch, wenn man eine Hitze von 100° C. anwendet. Bringt man z. B. auf eine durch Wasserdampf erhitzte Porcellanplatte einen Tropfen einer höchst verdünnten Salpetersäure, und wirft einige Federkielspähnchen hinein, so färben sich diese, sobald die Verdunstung geschehen ist, sehr deutlich gelb. Beim Vorhandensein von sehr wenig Säure zeigt sich das Gelbwerden blofs an den Enden der Spähnchen, bei mehr Säure werden sie auf ihrer ganzen Oberfläche gelb. — Auflösungen neutraler salpetersaurer Salze, auch solcher, welche Lackmuspapier röthen, haben diese Eigenschaft nicht, weshalb man auf diese Weise freie Salpetersäure bei gebundener entdecken kann. Chlorwasserstoffsäure besitzt ebenfalls diese Eigenschaft nicht, weshalb kleine Mengen von Salpetersäure in derselben auf diese Weise gefunden werden können.

Zu Seite 252.

Nach Bengieser (Annalen der Pharmacie, Band XVII. S. 254.) schmilzt die Ueberjodsäure bei 130° ohne sich zu zersetzen, bei 160° verliert sie ihr Krystallwasser, und bei 188 bis 190° erfolgt ihre Verwandlung in Jodsäure und in Sauerstoffgas. In Alkohol und in Aether ist die krystallisirte Säure ziemlich leichtlöslich; die Lösungen scheinen im verdünnten Zustande selbst beim Kochen keine Veränderung zu erleiden. — Die Metalle werden von der wäfsrigen Ueberjodsäure gröfstentheils oxydirt.

Digitized by Google

Aus der mit kohlensaurem Natron vollkommen ge-
ıttigten Auflösung der Ueberjodsäure werden durch Auf-
ısungen neutraler Baryterde-, Kalkerde- und Bleioxyd-
ılze unlösliche basische überjodsaure Salze von weifser
arbe gefällt, und die abfiltrirten Flüssigkeiten reagiren
ıuer. Wird das Bleioxydsalz erhitzt, oder aus einer hei-
sen Auflösung gefällt, so ist es gelb und frei von Krystall-
rasser. Aehnliche Erscheinungen finden bei den Queck-
ilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen statt. Wird die
uflösung von neutralem überjodsauren Natron mit sal-
etersaurer Quecksilberoxydulauflösung versetzt, so er-
olgt ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen braun-
oth wird; mit Quecksilberoxydsalzauflösung erfolgt eine
veifse Fällung, die beim Erwärmen gelblich wird; mit
alpetersaurer Kupferoxydauflösung entsteht ein zeisiggrü-
ıer Niederschlag, dessen Farbe beim Erhitzen dunkler
wird; Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzauflösungen bilden
weifslichgelbe Fällungen. Alle diese Niederschläge lösen
sich leicht in verdünnter Salpetersäure.

Zu Seite 261.

Wenn man vermittelst des salpetersauren Silberoxyds
in Auflösungen Phosphorsäure auffinden will, welche Chlor-
wasserstoffsäure enthalten, so hat dies keine Schwierigkei-
ten. Ist die Auflösung neutral, so macht man sie durch
Salpetersäure sauer, und setzt darauf die salpetersaure Sil-
beroxydauflösung im Ueberschusse hinzu. Der sich bil-
dende Niederschlag von Chlorsilber wird abfiltrirt, und
zu der abfiltrirten sauren Flüssigkeit so lange Ammoniak
hinzugefügt, bis sie der Sättigung sich nähert; es entsteht
dann die gelbe Fällung des phosphorsauren Silberoxyds.

Zu Seite 282.

Die Verbindungen der Kieselsäure mit den feuerbe-
ständigen Alkalien sind immer im Wasser löslich, selbst
wenn sie einen bedeutenden Ueberschufs an Kieselsäure

enthalten. Sie sind dann zwar im kalten Wasser fast unlöslich, lösen sich aber im gepulverten Zustande im kochenden Wasser. — Unlöslich sind die Verbindungen der Kieselsäure mit den übrigen Basen, so wie die Doppelsalze von kieselsauren Alkalien und kieselsauren Erden oder Metalloxyden, welche das eigentliche Glas ausmachen.

Zu Seite 321.

Wenn durch Schwefelwasserstoffgas Chromsäure in einer Auflösung zu Chromoxyd reducirt wird, so ist der Absatz von sich ausscheidendem Schwefel sehr gering; es bildet sich indessen viel Schwefelsäure.

Zu Seite 341.

Die arsenichtsaure Kalkerde, durch eine Auflösung von Chlorcalcium aus einer mit Ammoniak versetzten Auflösung der arsenichten Säure gefällt, ist selbst auch im blofsen Wasser nicht unlöslich.

Zu Seite 342.

Das arsenichtsaure Bleioxyd wird durch Wasser zersetzt, indem dasselbe arsenichte Säure daraus auflöst. Ist es durch einen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd aus einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung der arsenichten Säure gefällt worden, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser, nachdem sie angesäuert worden ist, einen rothen Niederschlag, ähnlich in der Farbe dem des Schwefelantimons; später, wenn der Ueberschufs des Bleioxydsalzes ausgewaschen worden ist, erfolgt stets ein rein gelber von Schwefelarsenik.

Zu Seite 365.

Um bei der Fällung der arsenichten Säure, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, vorher die animalischen Substanzen zu entfernen, bedient sich Tauflieb einer Auf-

Digitized by Google

sung von Zinkoxyd in caustischem Kali, wodurch eine
oagulation hervorgebracht wird; das Zinkoxyd scheidet
ch mit den organischen Substanzen verbunden ab, und
ie arsenichte Säure bleibt im Kali aufgelöst. Nach der
iltration wird die Auflösung sauer gemacht und auf die
ewöhnliche Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Alle Methoden indessen, das Arsenik metallisch aus
'lüssigkeiten darzustellen, sowohl wenn dasselbe in sehr
leiner Menge, oder mit vielen organischen Substanzen
emengt darin enthalten ist, sind weniger empfehlungs-
verth, als die von Marsh vorgeschlagene, und von Ber-
elius und Liebig verbesserte, das Arsenik in Arsenik-
vasserstoffgas zu verwandeln, und dieses durch's Erhitzen
u zersetzen, wobei das Arsenik metallisch sich ausschei-
let. Die Verwandlung in Arsenikwasserstoffgas geschieht
chon, wenn man in die Auflösung etwas metallisches Zink
egt, und Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefel-
äure hinzufügt. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas
vird durch eine gläserne Röhre geleitet, welche an einer
Stelle durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppel-
tem Luftzuge glühend gemacht wird. Unfern dieser Stelle
setzt sich das metallische Arsenik als ein blanker metal-
lischer Spiegel, bei sehr kleinen unwägbaren Mengen als
ein Anflug von brauner Farbe ab.

Den Versuch stellt man am besten in einer gewöhn-
lichen Gasentbindungsflasche an, wie sie S. 358. abgebil-
det ist. In diese Flasche legt man Zink, und giefst et-
was von einer verdünnten Säure durch den Trichter *b*.
Es ist gut, das sich entweichende Wasserstoffgas durch
eine kleine Röhre, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist,
zu leiten, und aus dieser läfst man sie in eine gläserne
Röhre strömen, welche einen sehr kleinen Durchmesser
hat. Wenn der Apparat sich vollständig mit Wasserstoff-
gas angefüllt hat, kann man dasselbe an der Mündung
der Röhre anzünden und eine Stelle derselben zum Glü-
hen bringen. Darauf giefst man nach und nach durch

den Trichter *b* die Flüssigkeit, in welcher man Arsenik vermuthet; ist dieselbe alkalisch, so mufs sie vorher durch eine Säure sauer gemacht worden sein. Es ist nothwendig, dafs, wenn in der Flüssigkeit viele organische Substanzen enthalten sind (wenn z. B. der Magen des Vergifteten mit einer Auflösung von Kali gekocht, und das Decoct durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, nicht durch Salpetersäure, sauer gemacht worden ist), man nur nach und nach sehr wenig von der Flüssigkeit mit einem Male in die Gasentbindungsflasche bringt, weil Wasserstoffgas, unter Bildung von zähem Schaum, entwickelt wird, der in die Röhre mit Chlorcalcium steigen kann, besonders wenn die Entbindungsflasche nicht sehr geräumig ist. Enthält die Flüssigkeit in der That Arsenik, so zeigt sich zuerst ein brauner Anflug, und darauf ein metallischer Spiegel von Arsenik nicht weit von der glühenden Stelle der Röhre.

Obgleich auf diese Weise nicht alles Arsenik als Arsenikwasserstoffgas aus einer Auflösung entwickelt wird, welche arsenichte Säure oder Arseniksäure enthält, indem ein Theil als metallisches Arsenik sich aus der Flüssigkeit abscheidet (weshalb auch das Arsenik nicht quantitativ auf diese Weise bestimmt werden kann), so können doch nach dieser Methode auf die unzweideutigste Art die kleinsten Spuren von Arsenik in Flüssigkeiten entdeckt werden, deren Auffindung vermittelst Schwefelwasserstoffgases mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Denn man kann auf diese Art selbst in ganz reinen klaren Auflösungen, die frei von organischen Einmengungen sind, einen so geringen Arsenikgehalt nachweisen, dafs dieser selbst durch Schwefelwasserstoffwasser nicht dem Auge als Schwefelarsenik sichtbar gemacht werden kann. Es ist nothwendig, dafs die Schwefelsäure, wenn man sie zur Entwickelung des Wasserstoffgases anwendet, frei von arsenichter Säure sei; man findet dies indessen bei diesem Versuche sehr leicht, wenn man durch's Glühen des

Digitized by Google

ırch sie entwickelten Wasserstoffgases keine Abscheiıng von Arsenik bemerkt.

Es ist nothwendig, das Zink, welches man zu einem 'ersuche dieser Art angewandt hat, nicht zu andern Verıchen anzuwenden; denn es hat sich metallisches Arseik auf dieses niedergeschlagen, und es kann dadurch rsenikhaltiges Wasserstoffgas entwickelt werden.

So schätzenswerth nun auch diese Methode zur Entleckung kleiner Mengen des Arseniks ist, so giebt sie in :iner Hinsicht ein zweideutiges Resultat. Eine Flüssigceit, welche oxydirtes Antimon enthält, entwickelt auf ;leiche Weise, mit Zink und einer Säure behandelt, ein Wasserstoffgas, welches Antimon enthält und für Antinonwasserstoffgas gehalten werden kann, das durch die Hitze auf ähnliche Weise wie das Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird, und einen Spiegel von metallischem Antimon giebt, der sehr viel Aehnlichkeit mit dem des metallischen Arseniks hat. Bei sehr kleinen Mengen von Antimon erscheint zwar der Anflug nicht braun, wie dies bei sehr kleinen Mengen von Arsenik der Fall ist, doch dieser Umstand giebt keinen charakteristischen Unterschied. Erhitzt man den Spiegel des Arseniks in der Röhre, in welcher er sich gebildet hat, so verflüchtigt er sich; dies ist indessen auch bei dem Spiegel des sich abgesetzten Antimons der Fall, obgleich eine stärkere Erhitzung dazu nothwendig ist. Es giebt fast kein anderes Mittel, beide Metalle in diesem Falle von einander zu unterscheiden, als sie mit Salpetersäure zu behandeln, um in der salpetersauren Auflösung die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik, oder um in der Auflösung in Königswasser das Antimonoxyd als Schwefelantimon zu fällen; doch dieser Versuch kann nicht mit sehr kleinen Quantitäten angestellt werden (S. 747.).

Zu Seite 378.

Die organischen nicht flüchtigen Säuren unterscheiden sich von den flüchtigen durch ein eigenthümliches Verhalten ihrer Auflösungen gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bei Gegenwart von Eisenoxyd.

Wenn eine flüchtige organische oder unorganische Säure Eisenoxyd aufgelöst hat, so wird in dieser Auflösung bei einem Zusatze einer Auflösung von Kaliumeisencyanür Berlinerblau gefällt, selbst auch wenn man vorher durch einen Zusatz von etwas Ammoniak die Eisenoxydauflösung basisch gemacht hat, so aber, dafs sich noch kein Eisenoxydhydrat abgeschieden hat. Setzt man mehr Ammoniak hinzu, so dafs das Eisenoxydhydrat völlig gefällt worden ist, so wird durch einen Zusatz von Kaliumeisencyanür ein dunkler rothbrauner Niederschlag von einem basischen Eisenoxydsalze gefällt, der immer entsteht, wenn Berlinerblau mit Ammoniak behandelt wird.

Wird hingegen zu irgend einer Eisenoxydauflösung eine nicht flüchtige organische Säure gesetzt, wie Wein-stein-, Trauben-, Citronen- oder Aepfelsäure, und fügt man darauf Ammoniak in sehr geringer Menge hinzu, so dafs die Eisenoxydauflösung nur etwas basisch wird, so erfolgt durch Zusatz von Kaliumeisencyanürauflösung keine Fällung von Berlinerblau, und setzt man einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak hinzu, so wird nichts niedergeschlagen, und die Auflösung bleibt klar. Nur wenn zu wenig der nicht flüchtigen organischen Säure vorhanden ist, entsteht eine braune Farbe, aber keine Fällung. Die Ausscheidung von Berlinerblau erfolgt erst, wenn die Flüssigkeit durch irgend eine Säure, auch durch die organischen nicht flüchtigen Säuren, sauer gemacht wird. Dieselben Erscheinungen zeigen sich auch, wenn die organischen nicht flüchtigen Säuren mit Eisenoxyd zu basischen auflöslichen Salzen verbunden sind, und zu die-

ser Auflösung Kaliumeisencyanür hinzugefügt wird. Es tsteht dann kein Berlinerblau; wohl aber, wenn die rbindung neutral oder sauer war.

Eben so wie nicht flüchtige organische Säuren verlten sich nicht flüchtige, auflösliche, nicht saure Subanzen, wie Zucker u. s. w.

Aber auch die Phosphorsäure und Arseniksäure zeien ein ganz gleiches Verhalten. Werden die Verbinungen derselben mit Eisenoxyd in Ammoniak aufgelöst, o bleibt diese Auflösung beim Zusatze von Kaliumeisenyanür unverändert, und nur erst durch Uebersättigung ermittelst einer Säure erzeugt sich Berlinerblau.

Zu Seite 547.

Hat man bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers einen zu raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas, aus Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure entwickelt, durch das Wasser geleitet, so kann leicht mit dem Gase etwas freie Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul übergegangen sein. Ein solches Wasser, das beim Zusatze von Ammoniak schwarzes Schwefeleisen fallen läfst, kann bei qualitativen Untersuchungen zu vielen Irrthümern Veranlassung geben.

Register.

Aluminium. Eigenschaften des Aluminiums 526.

Verhalten der Thonerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 45. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 47. und 757. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 48. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 48. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 48. — Thonerde als Reagens 559. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 623. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 632. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 648. und 686. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 665. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 703. — Auffindung derselben in Mineralwassern 738.

Antimon. Eigenschaften des Antimons 500.

Verhalten des Antimonoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 182. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 185. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 185. und 594. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 185. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 186. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 620. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten auflöslichen Verbindungen 644. und 682. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 663.

Verhalten der antimonichten Säure gegen Reagentien 301. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 303. — Anführung der

rzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 303. — Verlten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen entlten 304. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verndungen 682.

Verhalten der Antimonsäure gegen Reagentien 298. — erhalten derselben vor dem Löthrohre 301. — Anführung der rzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 301. — Verlten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen entalten 301. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbinungen 682.

Verhalten des Antimonwasserstoffgases gegen Reagentien 47. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 751.

Arsenik. Eigenschaften des Arseniks 496.

Verhalten der arsenichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 339. und 764. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 345. u. 594. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 349. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch arsenichte Säure vergifteten Stoffe 350. und 764. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 682.

Verhalten der Arseniksäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 332. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 337. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 339. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 339. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 626. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. und 635. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 643. 658. und 682. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 663. und 668.

Verhalten des Arsenikwasserstoffs gegen Reagentien 746. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 751.

Baryum. Eigenschaften des Baryums 528.

Verhalten der Baryterde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 24. — Verhalten derselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 27. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 28. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 28. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 29. — Baryterde als Reagens 548. und 563. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 624. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen

Verbindungen 634. und 638. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 651. und 688. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. und 676. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 712.

Beryllium. Eigenschaften des Berylliums 526.

Verhalten der Beryllerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 49. und 757. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 51. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 51. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 51. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 51. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 686. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 713.

Blei. Eigenschaften des Bleies 515.

Verhalten des Bleioxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 96. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 100. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 100. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 100. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch Bleioxyd vergifteten Stoffe 101. — Bleioxyd als Reagens 555. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. und 638. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 647. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. und 676. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 718.

Verhalten des rothen Bleisuperoxyds gegen Reagentien 102. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 699.

Verhalten des braunen Bleisuperoxyds gegen Reagentien 103. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 699.

Bor. Eigenschaften des Bors 494.

Verhalten der Borsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 277. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem Löthrohre 280. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 280. — Borsäure als Reagens 569. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 626. —

Digitized by Google

ffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 635. Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbinngen 659. und 697. — Auffindung derselben in zusammengesetzı unlöslichen Verbindungen 668. — Auffindung derselben in kiesäurehaltigen Verbindungen 725. — Auffindung derselben in Miralwassern 732.

Verhalten des Fluorbors gegen Reagentien 434. — Verhalten r Fluorborwasserstoffsäure gegen Reagentien 434. — Auffindung rselben in zusammengesetzten Gasarten 755. — Verhalten der orfluormetalle gegen Reagentien 434. — Auffindung derselben in ısammengesetzten Verbindungen 693. und 697.

Brom. Eigenschaften des Broms 491.

Verhalten der Bromsäure und deren Verbindungen gegen eagentien 250. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur ntdeckung derselben 251. — Auffindung derselben in zusammenesetzten Verbindungen 692. und 696.

Verhalten des Bromwasserstoffs gegen Reagentien 411. — ınführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselen 416. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasaren 755.

Verhalten der Brommetalle gegen Reagentien 412. — Verıalten derselben vor dem Löthrohre 416. und 592. — Anführung ler vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 416. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 692. u. 596. — Auffindung derselben in Mineralwassern 735.

Cadmium. Eigenschaften des Cadmiums 516.

Verhalten des Cadmiumoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 93. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 95. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 95. und 607. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 96. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 96. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 647. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 718.

Calcium. Eigenschaften des Calciums 527.

Verhalten der Kalkerde in auflöslichen Verbindungen gegen

Reagentien 34. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 37. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 38. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Erkennung derselben 38. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 39. — Kalkerde als Reagens 554. 562. und 563. — Auffindung derselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 624. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 634. und 638. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 651. und 688. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. und 676. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 704. — Auffindung derselben in Mineralwassern 736.

Cerium. Eigenschaften des Ceriums 524.

Verhalten des Ceroxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 56. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 57. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 58. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdekkung desselben 58. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 58. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 687. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 716.

Verhalten des Ceroxyds gegen Reagentien 58. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 687. und 698.

Chlor. Eigenschaften des Chlors 489. — Chlor als Reagens 758. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 754.

Verhalten der unterchlorichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 246. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 249.

Verhalten der Chlorsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 242. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 246. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 692. und 695.

Verhalten der Ueberchlorsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 240. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 242.

Verhalten des Chlorwasserstoffs gegen Reagentien 404. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 410. — Die Auflösung verhält sich wie die der auflöslichen Chlormetalle 403. — Chlorwasserstoffsäure als Reagens 534. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 755.

Verhalten der Chlormetalle gegen Reagentien 405. — Ver-

Digitized by Google

ılten derselben vor dem Löthrohre 410. — Anführung der vorziglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 410. — Auffinmg derselben in einfachen löslichen Verbindungen 627. — Aufndung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 635. und 38. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verindungen 661. und 692. — Auffindung derselben in zusammengeetzten unlöslichen Verbindungen 668. 674. und 677. — Auffindung erselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 729. — Auffindung lerselben in Mineralwassern 734.

Chrom. Eigenschaften des Chroms 497.

Verhalten des Chromoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 197. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 200. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 200. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 201. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 201. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 686. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 721.

Verhalten der Chromsäure in Auflösungen gegen Reagentien 319. und 764. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 322. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 323. — Verhalten derselben zu organischen Substanzen 323. — Chromsäure als Reagens 560. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 680. und 691.

Eisen. Eigenschaften des Eisens 520. — Eisen als Reagens 566.

Verhalten des Eisenoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 83. und 759. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 87. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 87. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 88. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten 88. — Eisenoxydul als Reagens 555. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 623. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 631. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 648. und 686. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 703. — Auffindung desselben in Mineralwassern 736.

Verhalten des Eisenoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 88. und 759. — Verhalten desselben in unlöslichen

Verbindungen gegen Reagentien 91. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 91. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 91. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 92. — Eisenoxyd als Reagens 565. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 631. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 648. und 686. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 703.

Fluor.

Verhalten des Fluorwasserstoffs gegen Reagentien 423. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 436.

Verhalten der Fluormetalle gegen Reagentien 423. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 428. und 591. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 436. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 693. und 697. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 727. — Auffindung derselben in Mineralwassern 738.

Verhalten des Fluorbors gegen Reagentien 434. — Verhalten der Fluorborwasserstoffsäure gegen Reagentien 434. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 755. — Verhalten der Borfluormetalle gegen Reagentien 434. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 693. und 697.

Verhalten des Fluorkiesels gegen Reagentien 430. — Verhalten der Fluorkieselwasserstoffsäure gegen Reagentien 430. — Fluorkieselwasserstoffsäure als Reagens 553. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 755. — Verhalten der Fluorkieselmetalle gegen Reagentien 431. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 693. und 697.

Gold. Eigenschaften des Goldes 503. — Gold als Reagens 566.

Verhalten des Goldoxyduls und des Goldchlorürs gegen Reagentien 169.

Verhalten des Goldoxyds und Goldchlorids in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 169. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 171. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 172. — Goldchlorid als Reagens 563. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in

Digitized by Google

fachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben zusammengesetzten löslichen Verbindungen 644. und 683. — ffindungen desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbinngen 663.

Iridium. Eigenschaften des Iridiums 506.

Verhalten des Iridiumoxyduls gegen Reagentien 159.

Verhalten des Iridiumsesquioxyduls gegen Reagentien 159.

Verhalten des Iridiumoxyds und des Iridiumchlorids gegen eagentien 160. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur ntdeckung desselben 164. — Auffindung desselben in zusammenesetzten Verbindungen 682. und 683.

Verhalten des Iridiumsesquioxyds gegen Reagentien 164.

Jod. Eigenschaften des Jods 491.

Verhalten der Jodsäure und deren Verbindungen gegen Reaentien 253. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entleckung derselben 255. — Auffindung derselben in zusammengeetzten Verbindungen 697.

Verhalten der Ueberjodsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 252. und 762.

Verhalten des Jodwasserstoffs gegen Reagentien 416. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 422. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 755.

Verhalten der Jodmetalle gegen Reagentien 417. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 422. und 591. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 422. — Jodkalium als Reagens 561. — Auffindung der Jodmetalle in zusammengesetzten Verbindungen 693. und 696. — Auffindung derselben in Mineralwassern 735.

Kalium. Eigenschaften des Kaliums 529.

Verhalten des Kali's in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 4. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 10. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 6. 8. und 602. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 10. — Verhalten desselben gegen Reagentien in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 10. — Kali als Reagens 543. 544. und 561. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 625. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 634. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 653. und 688. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen

666. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 705. und 711. — Auffindung desselben in Mineralwassern 740.

Kiesel. Eigenschaften des Kiesels 495.

Verhalten der Kieselsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 280. und 763. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 287. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 287. — Kieselsäure als Reagens 571. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 699. und 700. — Untersuchung der kieselsäurehaltigen Verbindungen 700. — Auffindung der Kieselsäure in Mineralwassern 741.

Verhalten des Fluorkiesels gegen Reagentien 430. — Verhalten der Fluorkieselwasserstoffsäure gegen Reagentien 430. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 755. — Verhalten der Fluorkieselmetalle gegen Reagentien 431. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 693. und 697.

Kobalt. Eigenschaften des Kobalts 518.

Verhalten des Kobaltoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 75. und 758. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 78. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 78. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 78. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 79. — Kobaltoxyd als Reagens 570. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 623. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 631. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 648. und 686. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664.

Verhalten des Kobaltsuperoxyds gegen Reagentien 79. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 698.

Kohle. Eigenschaften der Kohle 492. — Auffindung derselben in kieselsauren Verbindungen 727.

Verhalten des Kohlenoxyds gegen Reagentien 747. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 752.

Verhalten der Oxalsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 370. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 376. — Oxalsäure als Reagens 550. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 692. u. 695.

Verhalten der Kohlensäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 365. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 370. — Auffindung derselben in einfachen

Digitized by Google

löslichen Verbindungen 625. — Auffindung derselben in einfa-
n unlöslichen Verbindungen 635. — Auffindung derselben in
ammengesetzten löslichen Verbindungen 657. und 692. — Auf-
dung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen
7. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen
7. — Auffindung derselben in Mineralwassern 733. — Auffin-
ng derselben in zusammengesetzten Gasarten 754.

Verhalten der Kohlenwasserstoffgase gegen Reagentien
3. und 745. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gas-
ten 751.

Verhalten der nicht flüchtigen organischen Säuren ge-
n Reagentien 377. — Verhalten der Weinsteinsäure und de-
n Verbindungen 378. — Weinsteinsäure als Reagens 558. — Ver-
lten der Traubensäure und deren Verbindungen 382. — Ver-
alten der Citronensäure und deren Verbindungen 385. — Ver-
alten der Aepfelsäure und deren Verbindungen 388. — Verhal-
n der Milchsäure und deren Verbindungen 390.

Verhalten der flüchtigen organischen Säuren gegen Rea-
entien 393. — Verhalten der Bernsteinsäure und deren Ver-
indungen 394. — Bernsteinsäure als Reagens 559. — Verhalten
er Benzoësäure und deren Verbindungen 396. — Verhalten der
ssigsäure und deren Verbindungen 399. — Essigsäure als Rea-
ens 558. — Verhalten der Ameisensäure und deren Verbin-
lungen 491.

Verhalten des Cyans gegen Reagentien 476. — Auffindung
lesselben in zusammengesetzten Gasarten 754. — Verhalten der
Cyanwasserstoffsäure gegen Reagentien 470. — Auffindung dersel-
ben in zusammengesetzten Gasarten 756. — Verhalten der Cyan-
metalle gegen Reagentien 472. — Verhalten der Eisencyanürme-
talle gegen Reagentien 477. — Kaliumeisencyanür als Reagens
554. — Verhalten der Eisencyanidmetalle gegen Reagentien 479.
— Kaliumeisencyanid als Reagens 554. — Verhalten der Schwe-
felcyanwasserstoffsäure und der Schwefelcyanmetalle gegen Reagen-
tien 480.

Kupfer. Eigenschaften des Kupfers 512.

Verhalten des Kupferoxyduls in auflöslichen Verbindungen
gegen Reagentien 111. — Verhalten desselben in unlöslichen Ver-
bindungen gegen Reagentien 114. — Verhalten desselben vor dem
Löthrohre 114.

Verhalten des Kupferoxyds in auflöslichen Verbindungen ge-
gen Reagentien 114. — Verhalten desselben in unlöslichen Ver-
bindungen gegen Reagentien 117. — Verhalten desselben vor dem

Löthrohre 118. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 118. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch Kupferoxyd vergifteten Stoffe 119. — Kupferoxyd als Reagens 564. und 571. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 621. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 647. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 719. — Auffindung desselben in Mineralwassern 737.

Lithium. Eigenschaften des Lithiums 528.
Verhalten des Lithions in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 15. und 757. — Verhalten desselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 18. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 17. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 19. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 688. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 705. und 711. — Auffindung desselben in Mineralwassern 736.

Magnesium. Eigenschaften des Magnesiums 527.
Verhalten der Talkerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 40. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 43. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 43. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 44. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 44. — Talkerde als Reagens 560. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 624. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 632. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 653. und 688. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 703. und 711. — Auffindung derselben in Mineralwassern 736.

Mangan. Eigenschaften des Mangans 522.
Verhalten des Manganoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 62. und 758. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 66. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 66. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 66. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 67. — Auffindung

Digitized by Google

sselben in einfachen löslichen Verbindungen 623. — Auffindung sselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 632. — Auffinng desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 650. d 686. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslien Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehalgen Verbindungen 703. — Auffindung desselben in Mineralwasrn 737.

Verhalten des Manganoxyds gegen Reagentien 67. — Aufndung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 698.

Verhalten des Mangansuperoxyds gegen Reagentien 70. — uffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 698. — langansuperoxyd als Reagens 567.

Verhalten der Mangansäure in auflöslichen Verbindungen egen Reagentien 327. — Verhalten der mangansauren Verbindunen vor dem Löthrohre 329. — Anführung der vorzüglichsten Reaentien zur Entdeckung der Mangansäure 329. — Verhalten der langansäure zu Verbindungen, die organische Substanzen enthalen 329. — Auffindung der Mangansäure in zusammengesetzten Verbindungen 680. und 691.

Verhalten der Uebermangansäure in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 324. — Verhalten der übermangansauren Verbindungen vor dem Löthrohre 327. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung der Uebermangansäure 327. — Verhalten der Uebermangansäure zu Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 327. — Auffindung der Uebermangansäure in zusammengesetzten Verbindungen 680. und 691.

Molybdän. Eigenschaften des Molybdäns 498.

Verhalten des Molybdänoxyduls in Auflösungen gegen Reagentien 189. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 190. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 190. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 684.

Verhalten des Molybdänoxyds in Auflösungen gegen Reagentien 191. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 193. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 193. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 684.

Verhalten der Molybdänsäure in Auflösungen gegen Reagentien 304. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 309. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 309. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 684.

Natrium. Eigenschaften des Natriums 528.
Verhalten des Natrons in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 11. — Verhalten desselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 13. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 11. u. 602. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 13. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 15. — Natron als Reagens 545. 561. u. 568. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 625. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 634. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 653. und 688. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 666. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 705. und 711. — Auffindung desselben in Mineralwassern 740.

Nickel. Eigenschaften des Nickels 517.
Verhalten des Nickeloxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 79. und 759. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 82. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 82. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 82. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 83. — Nickeloxyd als Reagens 570. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 623. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 631. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 650. und 686. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 665. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 717.
Verhalten des Nickelsuperoxyds gegen Reagentien 83. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 698.

Osmium. Eigenschaften des Osmiums 504.
Verhalten des Osmiumoxyduls gegen Reagentien 165.
Verhalten des Osmiumsesquioxyduls gegen Reagentien 165.
Verhalten des Osmiumoxyds und des Osmiumchlorids gegen Reagentien 166. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Auffindung desselben 168. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 685.
Verhalten des Osmiumbioxyds oder der Osmiumsäure gegen Reagentien 168. und 329. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Auffindung desselben 332. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 332. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 589. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 685.

Digitized by Google

Palladium. Eigenschaften des Palladiums 508.
Verhalten des Palladiumoxyduls und des Palladiumchlo-
in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 152. — Ver-
n desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 154.
Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung des-
en 155. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organi-
Substanzen enthalten, 155. — Auffindung desselben in zusam-
gesetzten Verbindungen 682. und 685.
Verhalten des Palladiumoxyds und des Palladiumchlorids
en Reagentien 155.

Phosphor. Eigenschaften des Phosphors 488.
Verhalten der unterphosphorichten Säure und deren Ver-
dungen gegen Reagentien 274. — Anführung der vorzüglichsten
agentien zur Entdeckung derselben 276. — Auffindung dersel-
n in zusammengesetzten Verbindungen 697. und 698.
Verhalten der phosphorichten Säure und deren Verbin-
ngen gegen Reagentien 269. — Verhalten derselben vor dem
öthrohre 272. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur
ntdeckung derselben 273. — Phosphorichte Säure als Reagens
55. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen
97. und 698.
Verhalten der Phosphorsäure und deren Verbindungen ge-
en Reagentien 255. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre
66. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung
lerselben 268. und 763. — Phosphorsäure als Reagens 552. —
Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 626. —
Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 637.
— Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbin-
dungen 659. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlös-
lichen Verbindungen 668. und 697. — Auffindung derselben in kie-
selsäurehaltigen Verbindungen 726. — Auffindung derselben in Mi-
neralwassern 738.
Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen Reagen-
tien 745. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasar-
ten 751.
Verhalten der Phosphormetalle gegen Reagentien 489.

Platin. Eigenschaften des Platins 503.
Verhalten des Platinoxyduls und des Platinchlorürs in Auf-
lösungen gegen Reagentien 145. — Anführung der vorzüglichsten
Reagentien zur Entdeckung desselben 146. — Verhalten desselben
in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 147.

Verhalten des Platinoxyds und des Platinchlorids in Auflösungen gegen Reagentien 147. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 150. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 150. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 151. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 151. u. 760. — Platinchlorid als Reagens 553. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 682.

Quecksilber. Eigenschaften des Quecksilbers 510.
Verhalten des Quecksilberoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 129. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 132. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 132. und 597. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 133. — Quecksilberoxydul als Reagens 563. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 621. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 646. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664.
Verhalten des Quecksilberoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 133. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 137. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 137. und 597. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 137. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten; Untersuchung der durch Quecksilberverbindungen vergifteten Stoffe 138. — Quecksilberoxyd als Reagens 564. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 646. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664.

Rhodium. Eigenschaften des Rhodiums 509.
Verhalten des Rhodiumoxyduls gegen Reagentien 156.
Verhalten des Rhodiumoxyds gegen Reagentien 156. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 158. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 685.

Sauerstoff. Eigenschaften des Sauerstoffs 483. u. 744. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 752.

Die

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit andern einfachen Kör-
ern sind bei diesen zu suchen.

Schwefel. Eigenschaften des Schwefels 484.

Verhalten der unterschweflichten Säure und deren Ver-
indungen gegen Reagentien 214. — Verhalten der Verbindungen erselben vor dem Löthrohre 218. — Anführung der vorzüglichsten eagentien zur Entdeckung derselben 219. — Auffindung derselben n zusammengesetzten Verbindungen 692. und 694. — Auffindung erselben in kieselsauren Verbindungen 730.

Verhalten der schweflichten Säure und deren Verbindun-
en gegen Reagentien 210. — Verhalten der Verbindungen der-
elben vor dem Löthrohre 214. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 214. — Schweflichte Säure ls Reagens 565. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 692. und 693. — Auffindung derselben in Mineral-
wassern 732. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gas-
arten 754.

Verhalten der Unterschwefelsäure und deren Verbindun-
gen gegen Reagentien 207. — Verhalten der Verbindungen der-
selben vor dem Löthrohre 210. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 210. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 692. und 694.

Verhalten der Schwefelsäure und deren Verbindungen ge-
gen Reagentien 201. und 760. — Verhalten der Verbindungen der-
selben vor dem Löthrohre 205. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 206. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 206. — Schwefelsäure als Reagens 540. — Auffindung derselben in einfa-
chen auflöslichen Verbindungen 626. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 637. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 660. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 668. u. 674. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 731. — Auffindung derselben in Mineralwassern 734.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Reagentien 436. — Verhalten desselben gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde 461. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 467. — Verhalten desselben gegen organi-
sche Substanzen 468. — Schwefelwasserstoff als Reagens 546. und 562. — Auffindung desselben in Mineralwassern 734. — Auffin-
dung desselben in zusammengesetzten Gasarten 754.

Verhalten der Schwefelmetalle gegen Reagentien 438. —

Verhalten der zusammengesetzten Schwefelmetalle (Schwefelsalze) gegen Reagentien 450. — Verhalten der Schwefelmetalle vor dem Löthrohre 464. 587. und 593. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 467. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 625. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 635. und 636. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 657. und 693. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 667. und 674. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 730. — Auffindung derselben in Mineralwassern 734.

Selen. Eigenschaften des Selens 486.

Verhalten der selenichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 222. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 225. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 225. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 684.

Verhalten der Selensäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 219. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 222. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 222. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 680. und 691.

Verhalten des Selenwasserstoffs gegen Reagentien 468. — Auffindung desselben in Gasarten 754.

Verhalten der Selenmetalle gegen Reagentien 468. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 469. 587. und 593. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 470.

Silber. Eigenschaften des Silbers 511.

Verhalten des Silberoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 124. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 128. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 128. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 129. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 129. — Silberoxyd als Reagens 549. — Auffindung desselben in einfachen auflöslichen Verbindungen 621. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 647. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664.

Stickstoff. Eigenschaften des Stickstoffs 484. u. 748. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 752.

Digitized by Google

Verhalten des **Stickstoffoxyduls** gegen Reagentien 747. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 752.

Verhalten des **Stickstoffoxyds** gegen Reagentien 747. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 752.

Verhalten der **salpetrichten Säure** und deren Verbindungen gegen Reagentien 238. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 240. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 692. und 694.

Verhalten der **Salpetersäure** und deren Verbindungen gegen Reagentien 233. und 762. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 237. und 591. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 237. — Salpetersäure als Reagens 537. und 546. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 627. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 635. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 661. 692. und 694. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 668. — Auffindung derselben in Mineralwassern 735.

Verhalten des **Ammoniaks** in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 19. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 23. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 23. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 23. — Ammoniak als Reagens 541. — Verhalten der Ammoniaksalze vor dem Löthrohre 589. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 625. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 634. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 657. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 666. — Auffindung desselben in Mineralwassern 740. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 756.

Verhalten des **Cyans** gegen Reagentien 476. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 754. — Verhalten der Cyanwasserstoffsäure gegen Reagentien 470. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Gasarten 756. — Verhalten der Cyanmetalle gegen Reagentien 472. — Verhalten der Eisencyanürmetalle gegen Reagentien 477. — Verhalten der Eisencyanidmetalle gegen Reagentien 479. — Verhalten der Schwefelcyanwasserstoffsäure und der Schwefelcyanmetalle gegen Reagentien 480.

Strontium. Eigenschaften des **Strontiums** 528.

Verhalten der **Strontianerde** in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 29. — Verhalten derselben in unlöslichen Ver-

Digitized by Google

bindungen gegen Reagentien 32. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 33. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 33. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 34. — Auffindung derselben in einfachen löslichen Verbindungen 624. — Auffindung derselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 634. und 638. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 651. und 688. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. und 676. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 713. — Auffindung derselben in Mineralwassern 738.

Tantal. Eigenschaften des Tantals 495.

Verhalten der Tantalsäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 288. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 289. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 289. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 681. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 724.

Tellur. Eigenschaften des Tellurs 496.

Verhalten der tellurichten Säure und deren Verbindungen gegen Reagentien 228. und 761. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 231. 589. und 595. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 232. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 682. und 684.

Verhalten der Tellursäure und deren Verbindungen gegen Reagentien 225. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 227. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 228.

Verhalten des Tellurwasserstoffs gegen Reagentien 470. — Auffindung desselben in Gasarten 751.

Verhalten der Tellurmetalle gegen Reagentien 470. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 470.

Thorium. Eigenschaften des Thoriums 525.

Verhalten der Thorerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 52. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 53. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 686. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 714.

Titan. Eigenschaften des Titans 501.

Verhalten der Titansäure und deren Verbindungen gegen

Digitized by Google

agentien 290. — Verhalten der Verbindungen derselben vor dem thrrohre 296. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur ntdeckung derselben 297. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 298. — Auffindung derlben in zusammengesetzten Verbindungen 681. und 686. — Aufdung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 723.

Uran. Eigenschaften des Urans 513.

Verhalten des Uranoxyduls in auflöslichen Verbindungen egen Reagentien 106. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 08. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung esselben 108. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 108. — Auffindung desselben in zuammengesetzten Verbindungen 686.

Verhalten des Uranoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 108. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 110. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 110. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 111. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 111. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 686. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 719.

Vanadin. Eigenschaften des Vanadins 499.

Verhalten des Vanadinsuboxyds gegen Reagentien 194.

Verhalten des Vanadinoxyds in Auflösungen gegen Reagentien 195. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 197. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Verbindungen 683.

Verhalten der Vanadinsäure in Auflösungen gegen Reagentien 312. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 317. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 317. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 680 und 683.

Wasserstoff. Eigenschaften des Wasserstoffs 483. und 744. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 744. 750. und 752.

Auffindung des Wassers in Verbindungen 578. und 586. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 701.

Verhalten des Ammoniaks in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 19. — Verhalten desselben in unauflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 23. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 23. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 23. — Am-

moniak als Reagens 541. — Verhalten der Ammoniaksalze vor dem Löthrohre 589. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 625. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 634. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 657. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 666. — Auffindung desselben in Mineralwassern 740. — Auffindung desselben in zusammengesetzten Gasarten 756.

Verhalten der nicht flüchtigen organischen Säuren gegen Reagentien 377. — Verhalten der Weinsteinsäure und deren Verbindungen 378. — Weinsteinsäure als Reagens 556. — Verhalten der Traubensäure und deren Verbindungen 382. — Verhalten der Citronensäure und deren Verbindungen 385. — Verhalten der Aepfelsäure und deren Verbindungen 388. — Verhalten der Milchsäure und deren Verbindungen 390.

Verhalten der flüchtigen organischen Säuren gegen Reagentien 393. — Verhalten der Bernsteinsäure und deren Verbindungen 394. — Bernsteinsäure als Reagens 559. — Verhalten der Benzoësäure und deren Verbindungen 396. — Verhalten der Essigsäure und deren Verbindungen 399. — Essigsäure als Reagens 558. — Verhalten der Ameisensäure und deren Verbindungen 491.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit andern einfachen Körpern sind bei diesen zu suchen.

Wismuth. Eigenschaften des Wismuths 514.

Verhalten des Wismuthoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 103. und 760. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 105. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 106. und 596. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 106. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 106. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 621. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 647. und 685. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664.

Wolfram. Eigenschaften des Wolframs 499.

Verhalten des Wolframoxyds gegen Reagentien 193. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 194.

Verhalten der Wolframsäure in Auflösungen gegen Reagentien 309. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 312. —

Digitized by Google

nführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung derselben 12. — Auffindung derselben in zusammengesetzten Verbindungen 683.

Yttrium. Eigenschaften des Yttriums 524.

Verhalten der Yttererde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 54. u. 757. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 55. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 55. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Erkennung derselben 55. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 56. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 686. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 715.

Zink. Eigenschaften des Zinks 519. — Zink als Reagens 566.

Verhalten des Zinkoxyds in auflöslichen Verbindungen gegegen Reagentien 71. und 758. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 73. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 73. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 74. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 74. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 623. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 632. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 648. und 686. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 717. — Auffindung desselben in Mineralwassern 737.

Zinn. Eigenschaften des Zinnes 502. — Zinn als Reagens 571.

Verhalten des Zinnoxyduls in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 172. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 175. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 175. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 175. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 176. — Zinnoxydul als Reagens 556. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 645. und 683. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664.

Verhalten des Zinnsesquioxyduls gegen Reagentien 176.

Verhalten des Zinnoxyds in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 176. — Verhalten desselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 181. — Verhalten desselben vor dem Löthrohre 181. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung desselben 181. — Verhalten desselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 182. — Auffindung desselben in einfachen löslichen Verbindungen 622. — Auffindung desselben in einfachen unlöslichen Verbindungen 630. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 645. und 683. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 664. — Auffindung desselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 720.

Zirconium. Eigenschaften des Zirconiums 523.
Verhalten der Zirconerde in auflöslichen Verbindungen gegen Reagentien 59. — Verhalten derselben in unlöslichen Verbindungen gegen Reagentien 61. — Verhalten derselben vor dem Löthrohre 61. — Anführung der vorzüglichsten Reagentien zur Entdekkung derselben 61. — Verhalten derselben in Verbindungen, die organische Substanzen enthalten, 61. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 686. — Auffindung derselben in kieselsäurehaltigen Verbindungen 716.

Gedruckt bei A. W. Schade.

Digitized by Google

Digitized by Googl

Digitized by Google

Digitized by Google

image
not
available